

# 東海大學化學系碩士論文

以 10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one 作為 D-A- $\pi$ -A 染料的修飾受體應用於染敏太陽能電池元件分別在太陽光和室內光下之研究

10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one as auxiliary acceptor of D-A- $\pi$ -A dyes for dye-sensitized solar cells application under one sun and indoor light

指導教授:張源杰博士

Advisor : Yuan Jay Chang, Ph.D.

黃叡瑜

Rui-Yu Huang

中華民國一百零八年六月

June, 2019

## 謝誌

在求學的過程中，感謝我的家人支持並鼓勵我，讓我完成所有想做的事情，並且在我挫折以及困難時作為我的避風港，大三後有許多假日與節慶不能回家的時候，還能夠體諒與支持。

也謝謝撥空前來為我口試的老師們：王迪彥教授、陸勤偉教授以及陳志平教授，更感謝我的指導老師：張源杰教授，提供很好的環境，讓我們研究中沒有顧慮的使用，也認識許多夥伴：伯峰、家樺、榮聯、御倫、羿君、文聖、曼伶、薪奮、穎聖、昱霖、亭萱、雅甄，對我的實驗有很大的幫助，尤其是教導我實驗的學長姐：宜蓁與昱翔，雖然在一起趕實驗的期間有許多的不順利，天天做實驗做到凌晨，但這段時間學習到許多實驗上的技巧與當時一起努力的感動，我仍然感謝。也謝謝這兩年進實驗室的學弟妹們帶來許多歡樂，讓實驗室裡充滿許多笑容，在繁雜的實驗過程中帶來些許的快樂，看著你們的進步也變成在實驗上鞭策我努力的來源。

更謝謝進實驗室以來陪伴我 4 年的室友宜儒，在我趕實驗的期間從早上一起去實驗室到半夜實驗做完，並在黑暗的校園中與我一起回家，並且傾聽我許多抱怨，並且適時給予意見，這幾年有你真好。

## 摘要

本篇設計並且合成出六個新型有機染料 SC1~6 以 10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one 作為修飾受體，並應用於染料敏化太陽能電池。將螺旋結構加入染料可以防止分子與分子之間堆積，也可提高熱穩定性，10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one 結構中具有拉電子基的羰基，可以幫助分子內的電荷轉移進而提高  $J_{sc}$ 。並利用非平面結構且具有推電子性質的 Triphenylamine 以及 Phenothiazine 作為電子予體，為了增加給電子能力以及防止暗電流的產生，因此加入長鏈在染料分子內，並以 Thiopheneyl 與 Phenyl 延長共軛，增加吸光範圍。

在元件測試中證實 SC 系列因染料分子結構龐大所以無明顯堆疊。利用 CF3 與 N719 進行混摻，其效率有所提升，但仍然比 CF3 與 N719 低。在 AM1.5 照射下 SC-3 優越於其他 SC 系列染料，效率達 4.77%，在室內光源 CWF 與 TL84 強度為 2500 lux 照射下，SC-3 效率高達 18.09%與 15.05%。

## abstract

Six novel organic dyes of **SC1~6** which containing the 10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one moiety as auxiliary acceptor were synthesized and applied for dye-sensitized solar cells (DSSCs). The organic sensitizers with spiro-structure moiety not only can prevents intermolecular aggregation but also improves thermal stability. The 10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one possesses the electron-withdrawing property that can help charge transfer, expected to improve  $V_{oc}$ . We use the concept that the non-planar, strong electron donating group triphenylamine and phenothiazine as donor and sensitizers with long alkoxy chains, attempt to increase molecule dipole and prevent dark current. Addition to that phenyl and thiophenyl have also been widely used as a  $\pi$ -linker for sensitizers which can extend the conjugation and and increase absorbance range.

The **SC-3** have best performance of 4.77% under one sun AM1.5. In the dopant-test, sole dye of **CF3** and **N719** showed the good result than dopant system, due to the bulky **SC**-sensitizers shared the loading amount in DSSCs devices. The further DSSCs device test under indoor light, the **SC-3** exhibited the 18.09% and 15.05% under the indoor light source CWF and TL84 intensity with 2500 lux.

## 發表論文

1. **Huang, R. Y.**; Chiu, Y. H.; Chang, Y. H.; Chen, K. Y.; Huang, P. T.; Chiang, T. H.; Chang, Y. J.\* , “Influence of a D–p–A system through a linked unit of double and triple bonds in a triarylene bridge for dye-sensitized solar cells” *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 8016-8025.
2. Chiu, Y. H.; Shibahara, M.; **Huang, R. Y.**; Watanabe M.; Wang, Z. S.; Hsiao, Y. J.; Chang, B. F.; Chiang, T. H.; Chang, Y. J.\* “Triphenylamine derivatives and the lithium-ion capture of [3.3] cyclophane used in organic dye-sensitized solar cells”, *Dyes and Pigments*, **2017**, *136*, 761-772.



# 目錄

謝誌 .....	I
摘要 .....	II
abstract .....	III
發表論文 .....	IV
目錄 .....	V
第一章 緒論 .....	1
第二章 有機染料敏化太陽能電池 .....	6
2-1 染料敏化太陽能電池簡介 .....	6
2-2 染料敏化太陽能電池基本結構 .....	11
2-2-1 透明導電基材 (FTO 或 ITO) .....	12
2-2-2 二氧化鈦薄膜 ( $\text{TiO}_2$ ) .....	12
2-2-3 光敏劑 (Sensitizer) .....	13
2-2-4 電解液 (Electrolyte) .....	14
2-2-5 對電極 .....	15
2-3 染料敏化太陽能電池工作原理 .....	16
2-4 太陽能電池-電壓、電流、輸出參數及特性 .....	19
2-5 光源介紹 .....	21
2-6 文獻回顧及染料設計 .....	24

2-7 研究動機與目的 .....	35
第三章 實驗部分 .....	37
3-1 合成流程圖 .....	37
3-2 染料合成及步驟 .....	38
3-3 元件製作流程 .....	62
3-3-1 FTO 導電玻璃清洗 .....	62
3-3-2 FTO 導電玻璃塗上 TiO <sub>2</sub> .....	62
3-3-3 對電極的製備 .....	64
3-3-4 TiO <sub>2</sub> 吸附染料 .....	64
3-3-5 電解液的製備 .....	65
3-3-6 染敏化太陽能電池元件組裝 .....	65
3-4 實驗儀器介紹 .....	67
第四章 結果與討論 .....	70
4-1 SC 系列實驗合成策略與探討 .....	70
4-2 SC 系列光物理特性 .....	76
4-3 SC 系列電化學性質 .....	78
4-4 理論計算 .....	80
4-5 染敏太陽能電池元件特性 .....	82
4-6 染料混摻實驗 .....	88

4-7 電化學阻抗譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)).....	91
第五章 結論.....	94
參考文獻.....	96
光譜附圖.....	98





## 圖目錄

圖 1-1	2017 年已開發、開發中國家和中國對再生能技術投資[2] ....	2
圖 1-2	2007-2017 年全球太陽能電池發展圖[2].....	3
圖 1-3	染料敏化太陽能板 .....	4
圖 1-4	染料敏化太陽能大樓[9] .....	5
圖 2-1	鈦錯合物結構.....	7
圖 2-2	C257、C259、C239 結構 [20].....	9
圖 2-3	ADEKA-1+LEG4 結構 [21].....	10
圖 2-4	染料敏化太陽能電池結構.....	11
圖 2-5	染料分子與二氧化鈦的三種鍵結方式.....	14
圖 2-6	染料敏化太陽能電池工作圖.....	16
圖 2-7	染料敏化太陽能電池 $J-V$ 圖.....	19
圖 2-8	太陽放射光譜圖 .....	21
圖 2-9	太陽放射光譜圖[22] .....	22
圖 2-10	室內光源放射光譜圖[25] .....	23
圖 2-11	室內光源放射光譜圖[26].....	23
圖 2-12	D- $\pi$ -A 有機染料構型示意圖 .....	25
圖 2-13	SGT 系列染料 [27] .....	25
圖 2-14	D-A- $\pi$ -A 有機染料構型示意圖 .....	26

圖 2-15	SGT 系列染料 [29] .....	27
圖 2-16	含 PTZ 染料及效率表[30] .....	28
圖 2-17	R4 及 R6 結構及效率表[31] .....	29
圖 2-18	IQ4、YA421、YA422 染料 [32].....	30
圖 2-19	SD 系列染料 [33] .....	31
圖 2-20	JK 系列染料 [34] .....	32
圖 2-21	FHD 系列染料 [35].....	33
圖 2-22	含 STIF 系列染料及 [36] .....	34
圖 2-23	SC 系列目標產物.....	36
圖 3-1	合成流程圖 .....	37
圖 3-2	TiO <sub>2</sub> (T) 製作過程.....	62
圖 3-3	TiO <sub>2</sub> (R)製作過程流程圖 .....	63
圖 3-4	FTO 導電玻璃塗上 Pt 製作流程圖 .....	64
圖 3-5	吸附好染料的 TiO <sub>2</sub> 薄膜 .....	64
圖 3-6	元件組成流程圖 .....	65
圖 4-1	1B 合成流程圖 .....	71
圖 4-2	0C 合成流程圖 .....	72
圖 4-3	Stille coupling reaction 前驅物合成圖.....	73
圖 4-4	Suzuki reaction 合成圖 .....	74

圖 4-5	4A、4B 與 4C Stille coupling reaction 合成圖 .....	74
圖 4-6	6A、6B 與 6C Suzuki reaction 合成圖 .....	74
圖 4-7	SC 系列染料 UV-Vis 吸收光譜 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	76
圖 4-8	SC 系列染料 UV-Vis 吸收光譜 (TiO <sub>2</sub> 薄膜) .....	77
圖 4-9	SC 系列染料 a. CV 圖 b.能階圖 .....	78
圖 4-10	SC 系列染料能階圖 .....	80
圖 4-11	SC 系列染料之單色轉換效率(IPCE).....	82
圖 4-12	SC 系列染料之 <i>J-V</i> curve .....	82
圖 4-13	Deoxycholic acid (DCA)與 GA4 結構.....	85
圖 4-14	預期共吸附劑與染料排列情形 .....	85
圖 4-15	SC 系列染料含共吸附劑 AG4 之 <i>J-V</i> curve .....	85
圖 4-16	CWF 與 TL84 光源放射圖譜 .....	87
圖 4-17	CF3 染料結構與吸收光譜圖 .....	88
圖 4-18	SC 系列染料與 CF3 混摻之 <i>J-V</i> curve.....	88
圖 4-19	SC 系列染料與 N719 混摻之 <i>J-V</i> curve .....	90
圖 4-20	電子傳遞與阻抗示意圖。 .....	91
圖 4-21	阻抗分析電路圖 .....	92
圖 4-22	SC 系列染料阻抗分析圖 .....	92
圖 4-23	SC 系列染料 bode 圖 .....	93

## 表目錄

表 2-1 鈎錯合物效率表 .....	7
表 2-2 C257、C259、C239 效率表[20] .....	9
表 2-3 ADEKA-1+LEG4 混摻效率表[21].....	10
表 2-4 SGT 系列效率表[27] .....	25
表 2-5 SGT 系列效率表[29] .....	27
表 2-6 含 PTZ 染料效率表[30] .....	28
表 2-7 R4 及 R6 結構染料效率表[31] .....	29
表 2-8 IQ4、YA421、YA422 染料效率表[32].....	30
表 2-9 SD 系列染料效率表[33] .....	31
表 2-10 JK 系列染料效率表[34] .....	32
表 2-11 FHD 系列染料效率表[35] .....	33
表 2-12 含 STIF 系列效率表[36] .....	34
表 4-1 SC 系列染料光物理性質與電化學性質數據 .....	79
表 4-2 SC 系列染料理論計算數值.....	81
表 4-3 SC 系列染料光伏性能參數.....	83
表 4-4 SC 系列染料含共吸附劑 AG4 之光伏性能參數 .....	86
表 4-5 室內光源下 SC 系列染料的光伏性能參數.....	87
表 4-6 SC 系列染料與 CF3 混摻之光伏性能參數 .....	89

表 4-7 SC 系列染料與 N719 混摻之光伏性能參數.....	90
------------------------------------	----

## 附圖目錄

附圖 1 化合物 1A $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	99
附圖 2 化合物 1A $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	99
附圖 3 化合物 2A $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	100
附圖 4 化合物 2A $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	100
附圖 5 化合物 3A $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	101
附圖 6 化合物 3A $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	101
附圖 7 化合物 4A $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	102
附圖 8 化合物 4A $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	102
附圖 9 化合物 SC-1 $^1\text{H}$ 光譜圖.....	103
附圖 10 化合物 SC-1 $^{13}\text{C}$ 光譜圖.....	103
附圖 11 化合物 6A $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	104
附圖 12 化合物 6A $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	104
附圖 13 化合物 SC-2 $^1\text{H}$ 光譜圖.....	105
附圖 14 化合物 SC-2 $^{13}\text{C}$ 光譜圖.....	105
附圖 15 化合物 0B $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	106
附圖 16 化合物 0B $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	106
附圖 17 化合物 1B $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	107

附圖 18 化合物 1B <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	107
附圖 19 化合物 3B <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	108
附圖 20 化合物 3B <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	108
附圖 21 化合物 4B <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	109
附圖 22 化合物 4A <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	109
附圖 23 化合物 SC-3 <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	110
附圖 24 化合物 SC-3 <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	110
附圖 25 化合物 6B <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	111
附圖 26 化合物 6B <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	111
附圖 27 化合物 SC-4 <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	112
附圖 28 化合物 SC-4 <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	112
附圖 29 化合物 0C <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	113
附圖 30 化合物 0C <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	113
附圖 31 化合物 1C <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	114
附圖 32 化合物 1C <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	114
附圖 33 化合物 3C <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	115
附圖 34 化合物 3C <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	115
附圖 35 化合物 4C <sup>1</sup> H 光譜圖 .....	116
附圖 36 化合物 4C <sup>13</sup> C 光譜圖 .....	116

附圖 37 化合物 SC-5 $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	117
附圖 38 化合物 SC-5 $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	117
附圖 39 化合物 6C $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	118
附圖 40 化合物 6C $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	118
附圖 41 化合物 SC-6 $^1\text{H}$ 光譜圖 .....	119
附圖 42 化合物 SC-6 $^{13}\text{C}$ 光譜圖 .....	119



# 第一章 緒論

石化燃料為工業革命以來最主要的能源，也是目前開發中國家仰賴的能源之一，燃燒石化燃料取得能源後可用在電力、動力上，也伴隨著二氧化碳、甲烷...等溫室氣體釋放，隨著溫室氣體濃度漸漸升高，使得全球暖化越來越嚴重，造成海平面上升、各國極端氣候出現。目前研究指出西元 1880 年開始到 2012 年期間，全球地表平均溫度大約上升攝氏 0.85 度，西元 2003-2012 年全球平均溫度比 19 世紀後半 (1850-1900 年)的平均溫度升高攝氏 0.78 度[1]，因此許多國家紛紛簽署了一些公約來限制溫室氣體的排放，例如：2015 年在巴黎通過的《巴黎協議》...等，世界各國環保及節能減碳的意識逐漸上升，開始尋找對環境傷害最少的綠色能源以取代石化燃料。綠能是指低污染的能量生產來源，能量的來源與使用的過程中比較不會造成地球傷害及威脅，對環境及生態相對而言是低汙染、友善及尊重的，在永續發展與環保方面提供一個新的希望和契機。

常見的綠能為太陽能、風能、水能、海洋能、地熱能和生質能，近年來以太陽能最備受矚目，地球能量來源主要為陽光，太陽光直射地球表面初估總能量達  $1.7 \times 10^{17} \text{ W}$  之輻射量，照射地球的過程中會有吸收、散射及反射等作用，扣掉這些作用的影響太陽光僅有 47% 到達



地面，然而地球的表面積 70% 為海洋，照射在地表上的能源有限，但只需這其中的 1%，就足以提供全球人類將近一年的能源使用量，太陽能可說是取之不盡、用之不竭，所以太陽能的應用可說是未來的趨勢，世界各國的科學家積極開拓太陽能源的利用及發展技術的革新。美國，日本、西歐...等先進國家的政府與企業都推展太陽能的利用與技術的創新，太陽能源已成為研究的焦點，值得各界投入更多人力來發展與開創。由於太陽具有間歇性的問題，能量儲存是目前最大難題，近年來許多國家對於這方面研究有突破性的發展，使得太陽能源的開發有顯著的成果，太陽能是無毒且不對環境造成傷害，同時也大幅降低了發電的成本，在市場上也提供新的商機，預估會成為未來發展的重心[2]。

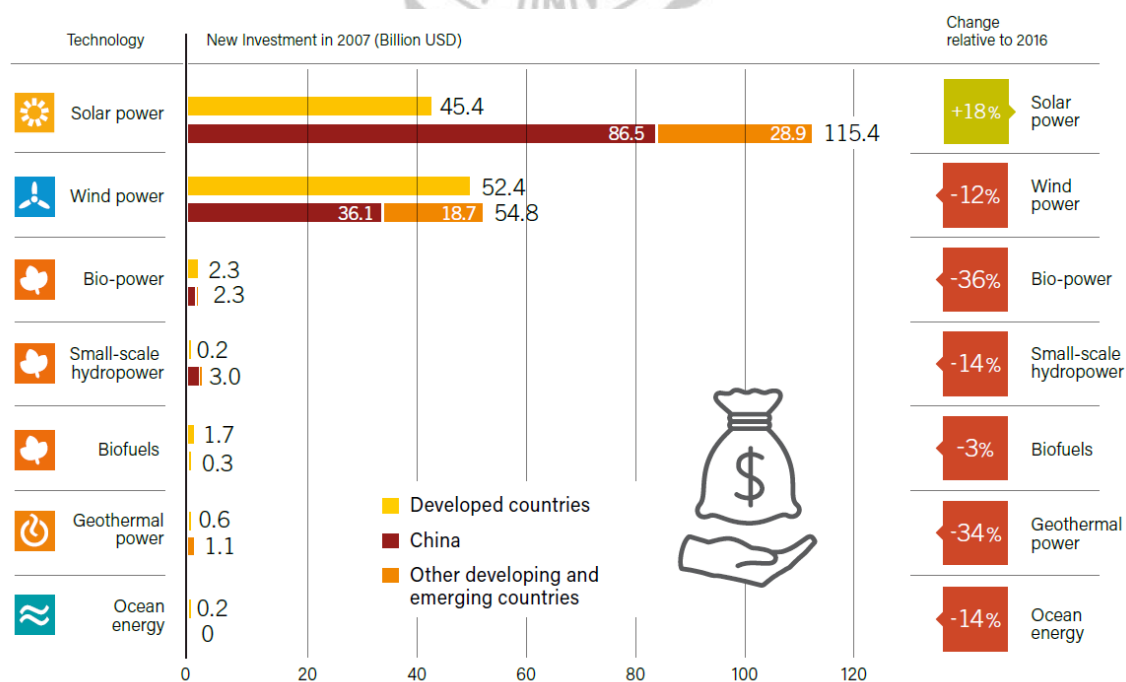


圖 1-1 2017 年已開發、開發中國家和中國對再生能技術投資[2]

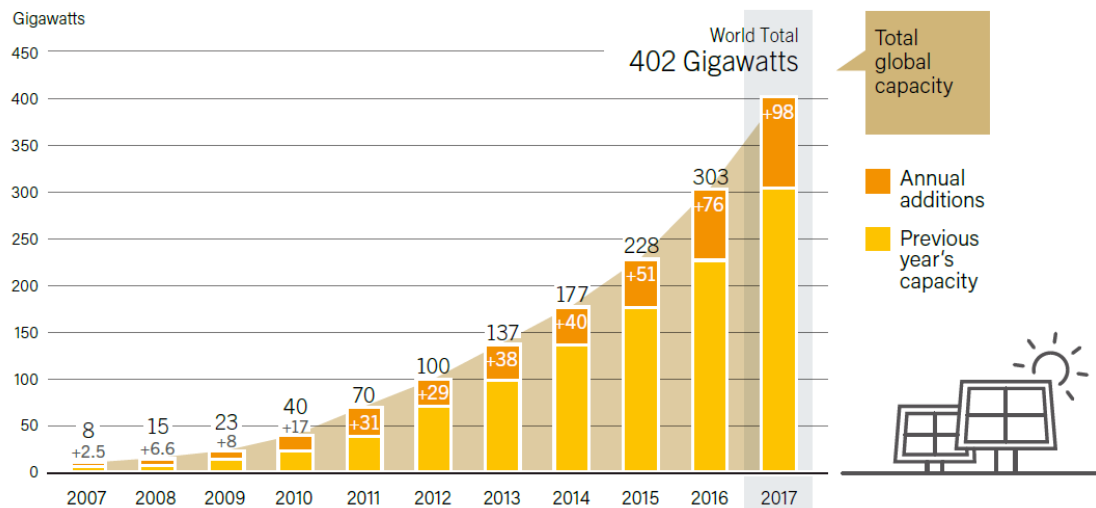


圖 1-2 2007-2017 年全球太陽能電池發展圖[2]

太陽能電池的發展主要是由法國物理學家 Alexandre Edmund Becquerel 博士在 1839 年使用氯化銀或溴化銀塗覆在鉑電極上，當電極被光照射後電壓和電流會產生變化，此現象為光伏打效應 (Photovoltaic effect) [3]，這項發現吸引許多學者投入研究，奠定太陽能電池發展基礎。直到 1883 年，美國發明家 Charles Fritts 他利用硒 (selenium) 作為半導體，上面鍍上一層薄薄的金 (gold) 進行光電轉換，產生了第一顆太陽能電池，此元件的效率只有 1% 左右 [4]，隨後陸續有其他科學家發明構造較不一樣的太陽能電池，但成效不彰。直到 1954 年，在美國貝爾實驗室 (Bell Laboratories) 學者們利用矽晶材料發展出性能比先前更好的太陽能電池，他們的研究中轉換效率為 6% 的單矽晶太陽能電池為的一代的矽太陽能電池原型 [5]，同時也成功研發出可實際應用的太陽能電池；1976 年 D. E. Carlson 和 C. R. Wronski

發表非矽晶薄膜太陽能電池，此太陽能電池為氫化非晶矽 (hydrogenated amorphous silicon, a-Si:H) 薄膜太陽能電池，此太陽能電池設計以 p-i-n 結構、玻璃為基板再加入含鋁物質的透明導電氧化物 (transparent conductive oxide, TCO)，光電轉換效率為 2.4% [6]，相較於單晶矽太陽能電池其光電轉換效率較低，但製作成本也相對低。太陽能電池至今發展一百多年歷史，近年來發展快速，主要以矽晶太陽能電池為主，不但光電轉換效率高，最高可達 24.70% [7]，也有較好的穩定性平均使用壽命長達 10 年，是多數企業投資的首選。傳統太陽能電池-矽晶電池需要純度很高的單晶矽，儘管矽含量多，但提煉出純矽晶的成本非常高，因此許多學者開始研究不同種類的太陽能電池。



圖 1-3 染料敏化太陽能板

染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cells, DSSCs) 對經濟效益而言是太陽能電池中不可忽略的佼佼者，染料敏化太陽能電池是第

三代奈米薄膜太陽能電池，因為簡單的製作過程，製作門檻不高，相對於矽晶太陽能電池成本較低，但因染料敏化太陽能電池轉化效率不高、元件封裝困難度高等缺點，限制染料敏化太陽能電池的發展，學者們為了解決這問題，研究了許多改善的方法，近年來發展出成本低、可加工、製作簡單、並能夠吸收範圍更廣的光源，易於大面積化製造，也因染料敏化太陽能電池具有透明且可繞的特性，加上染料本身具有不同顏色，在美觀上與設計上帶來許多商機如圖 1-4，染料敏化太陽能電池已經研究出在室內光或弱光下效率可比 AM1.5 照射下來的效率高[8]，在室內光下隨時能產生電力，相對於矽晶太陽能電池，在應用上是帶給現代人更有利的產品，在未來對解決儲電能力與元件封裝的問題後，將帶來許多商機及便利的生活。

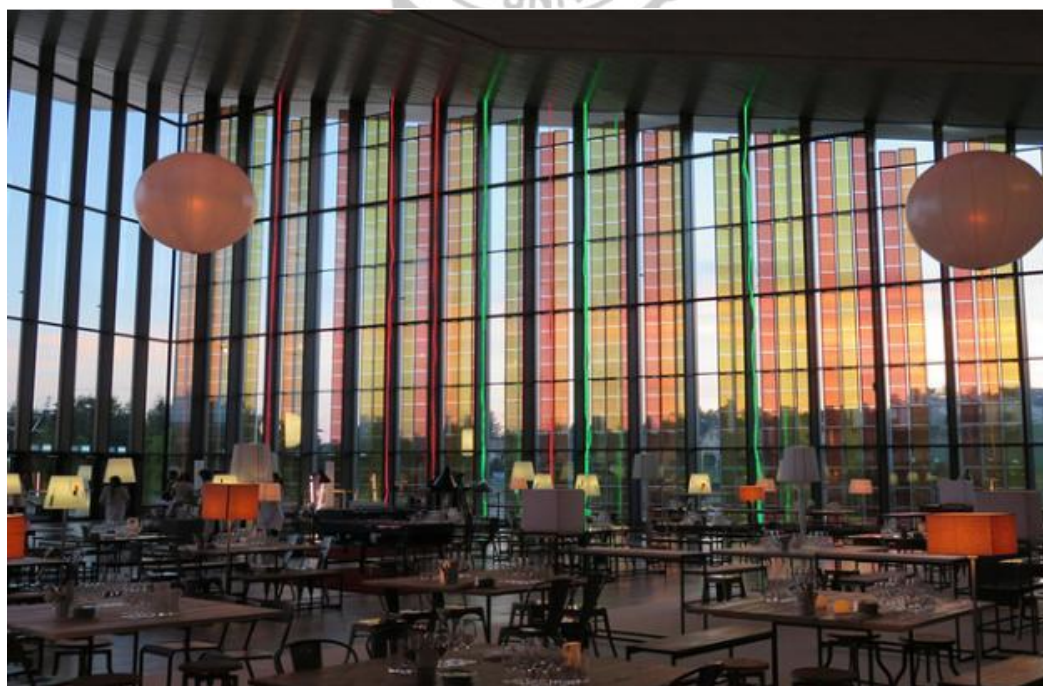


圖 1-4 染料敏化太陽能大樓[9]

## 第二章 有機染料敏化太陽能電池

### 2-1 染料敏化太陽能電池簡介

染料敏化現象早在 19 世紀就有學者開始研究，在當時光敏技術應用在照片與感光，1949 年 Putzeiko 和 Terenin 這兩位學者發現敏化現象可在有機染料跟寬帶隙半導體上看見[10]，隨後許多學者也對於這項發現進一步研究，將染料敏化的現象應用在電池的光電轉換上，起初的染料敏化太陽能電池用的是平板半導體做為電極去吸附染料，電極的表面只能吸附單層的染料，因單層的染料導致補光能力弱，整體的光電轉換效率低大約為 0.1%，直到 1976 年，日本的 Tsubomura 團隊[11]以多孔性微米等級的 ZnO 當作電池電極，利用葉綠素作為吸光介質，得到 2.5% 的光電轉換效率，雖有突破性的發展，但光電轉換效率仍然不高。1991 年，Michael Grätzel 團隊利用厚度約  $10\ \mu\text{m}$  的奈米級多孔性  $\text{TiO}_2$  做為電極，利用無機鈦錯合物 (Ru-complex) 當作光敏劑吸附在  $\text{TiO}_2$  上，電解液是用碘/碘離子 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )，以鉑金屬 (platinum) 做為對電極；當光照射到光敏劑激發後，電子注入奈米級二氧化鈦半導體，再經由外部迴路至鉑電極處，即形成完整的太陽能迴路，此元件大幅提升 DSSCs 的光電轉換效率，其效率可達 7.1~7.9%[12]，隨後 Michael Grätzel 教授在 1993 年發表鈦金屬錯化合物，陸續發表 N3 (cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)dithiocyanato

ruthenium (II)) [13-14]、N719 (cis-di-(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate ruthenium (II)) [14-16]、black dye (thiocyano-4,4',4''-tricarboxy-2,2':6'2''-terpyridine ruthenium (II)) [17-19]染料至今可達到 10%、11.18%及 11.1%，此後 Michael Grätzel 所做的染料被視為多數研究的標準，大部分研究出新型的光敏劑都以 N719 作為標準來做比較，因此染料敏化太陽能電池也被稱為 Grätzel 電池。因 Michael Grätzel 的這項發現引起許多學者與業界紛紛投入染料敏化太陽能電池的研究。

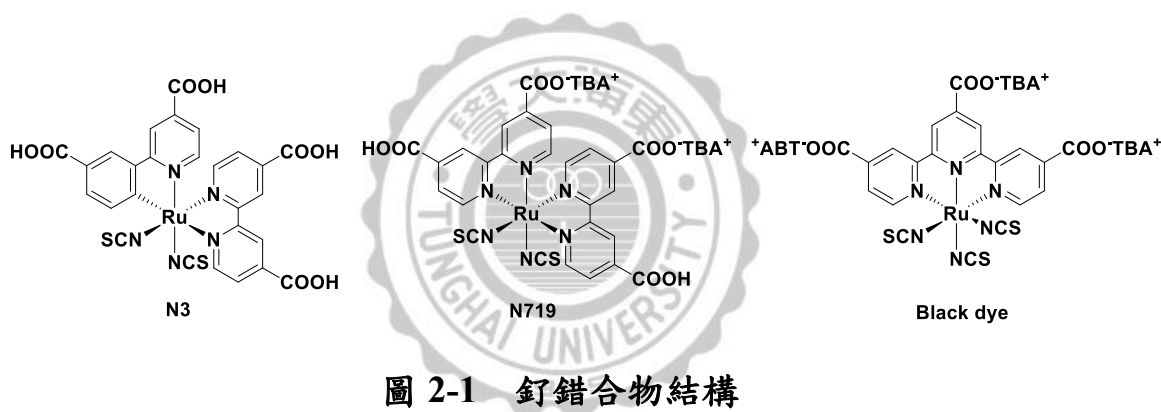


表 2-1 鈦錯合物效率表

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
N3	18.2	720	73	10.0
N719	17.7	846	75	11.2
Black dye	20.9	720	74	11.1

Michael Grätzel 教授發表的為無機鈦錯合物，這染料的光電轉換效率高，也相對穩定，這幾個金屬染料具有 Metal to Ligand Charge Transfer 的特性，使吸光的範圍涵蓋了可見光區與近紅外光區(900 nm)，

但這幾個染料的莫耳消光係數(molar extinction coefficient)相較於無金屬的染料低，約為  $20,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ；然而，Michael Grätzel 教授發表的染料皆有鈦金屬，鈦是稀有金屬，因此數量稀少，且製備複雜、純化不易，導致價格昂貴，為了改善這些問題，學者們用了純有機化合物來取代無機化合物。

無金屬染料的效率目前為止還無法超越矽晶太陽能電池，但在研究上尚有進步的空間，目前許多研究都利用無金屬染料，並使用混摻的方式讓效率提升，可利用兩個染料的吸收峰不同，混和後進行互補，既可以增加補光效果；也能利用分子結構大小不同，達到單位面積下佈滿最多染料的數目，可增加  $J_{sc}$  並且可以抑制暗電流，使其效率增加。

2013 年中國教授王鵬發表了 **C257** 染料，電解液使用 tris(2,2'-bipyridine)cobalt (Co-bpy) 氧化還原對，這元件在  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  光強度照射下，效率達到 10.0%，當照射強度變弱為  $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$  時效率提高到 10.4%；這篇文獻也利用染料進行混摻，達到更高的效率，以 **C259** 與 **C239** 兩個染料進行混摻，在  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  光強度下效率為 11.5%，照射強度在  $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$  時效率更可達 12.8%，超越鈦金屬染料 **N719** [20]。

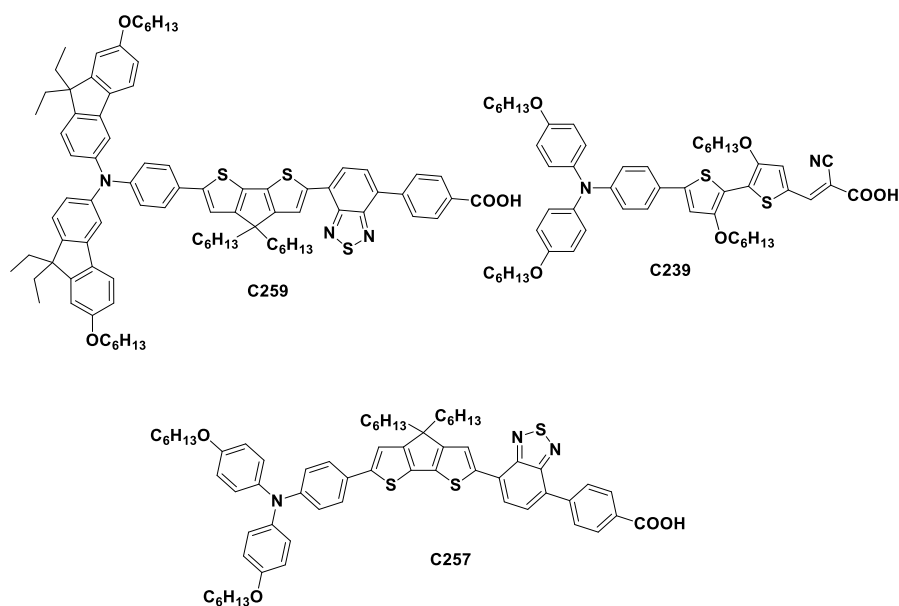


圖 2-2 C257、C259、C239 結構 [20]

表 2-2 C257、C259、C239 效率表[20]

Dye	G (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	Fill Factor(%)	η(%)
C259	12.58	1.94	828	78.3	10.0
	23	3.58	849	77.9	10.3
	50	7.82	871	76.6	10.4
	100	15.34	887	72.8	10.0
C258 +C239	12.58	2.32	796	78.2	11.5
	23	4.32	817	77.8	11.9
	50	9.56	840	75.9	12.2
	100	18.28	856	71.5	11.2
C259 +C239	12.58	2.30	847	79.4	12.3
	23	4.28	864	89.0	12.7
	50	9.47	880	76.7	12.8
	100	17.85	891	72.2	11.5

無金屬染料的效率目前為止還無法超越矽晶太陽能電池，但在研究上有進步的發展，有機染料敏化太陽能電池目前最高效率為日本學者 Minoru Hanaya 與 Toru Yano 一起發表的 Paper，利用 ADEKA-1 與



LEG4 進行混摻，利用 LEG4 的最低未占分子軌域(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 低於 ADEKA-1，ADEKA-1 激發後再轉移到 LEG4 進而注入 TiO<sub>2</sub>，利用這種協同效應可增加  $J_{sc}$ 。內文中也利用不同的電解液以及對電極來探討效率，電解液分別用了碘電解液以及鈷電解液，碘電解液為傳統電解液，相對於鈷電解液而言  $V_{oc}$  較低，因鈷的氧化還原對能階高於碘的氧化還原對能階約 0.2 V，相較下驅動勢也比較大，導致其  $V_{oc}$  更高；但也因為對染料的再生速率慢，因此使用鈷電解液在元件中相對有  $J_{sc}$  較低。對電極也利用了傳統的 Pt 與 Au/GNP(石墨烯)進行比較，研究顯示可以增加  $J_{sc}$ ，在 100 mW cm<sup>-2</sup> 照射下效率為 14.3%，在 50 mW cm<sup>-2</sup> 光照下效率可高達 14.7%。

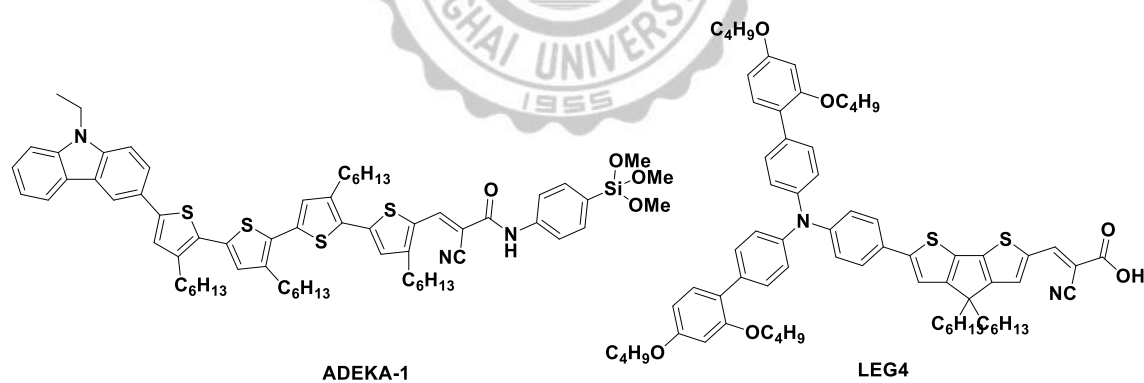


圖 2-3 ADEKA-1+LEG4 結構 [21]

表 2-3 ADEKA-1+LEG4 混摻效率表[21]

Method	Electrolyte	Counter electrode	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
1	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FTO/Pt	19.11	783	74.8	11.2
2	[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	FTO/Pt	17.77	1018	76.5	13.8
3	[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	FTO/Au/Pt	18.27	1014	77.1	14.3

## 2-2 染料敏化太陽能電池基本結構

染料敏化太陽能電池最大的優點就是製程簡單，製作條件的門檻不高，元件的材料也便宜，在染料敏化太陽能電池當中最主要的靈魂在於染料，電子利用染料分子內的共軛系統共振而移動，使電子達到電荷轉移 (charge transfer) 後注入二氧化鈦薄膜，此薄膜屬於多孔性奈米級半導體材料，一定厚度的二氧化鈦薄膜可以透光，再利用浸泡法使染料種在二氧化鈦薄膜上，再將對電極(Pt)合併，注入電解液後將整體封裝完全，避免電解液乾涸，再分別將電極夾上導線進行測試，此元件稱為 DSSCs。

染料敏化太陽能電池主要包含透明導電玻璃、工作電極( $\text{TiO}_2$ )、染料（光敏劑）、電解液與對電極所組成。整體結構如圖 2-4 所示。

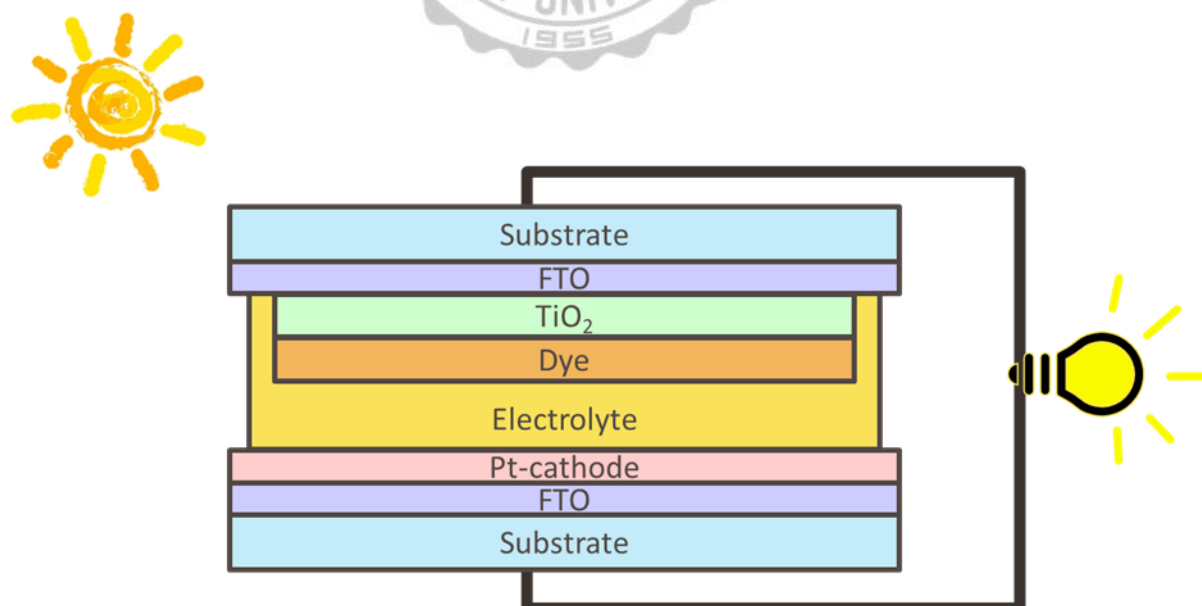


圖 2-4 染料敏化太陽能電池結構

## 2-2-1 透明導電基材 (FTO 或 ITO)

染料敏化太陽能電池需要有透明導電玻璃作為基板，基板需要有導電性好、光穿透性高，不論製備半導體薄膜或是白金對電極都需要高溫鍛燒處理才能附著於基板上，所以基板的選擇上須考慮到耐熱性。目前大多都是用玻璃鍍上一層導電氧化物，比較常見的導電氧化物為 ITO (Indium Tin Oxide) 銦錫氧化物及 FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) 氟混摻錫氧化層，因 ITO 經高溫處理後，會使電阻增大，而 FTO 在此溫度熱處理後性質仍然穩定，但導電玻璃成本較高，因本研究的過程中須利用 500 度高溫鍛燒二氧化鈦薄膜，因此利用 FTO 導電玻璃。

## 2-2-2 二氧化鈦薄膜 ( $\text{TiO}_2$ )

染料敏化太陽能電池的工作電極主要是由奈米級半導體二氧化鈦扮演此角色，二氧化鈦在自然界中主要以三種結晶態存在，銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile)、板鈦礦 (Brookite)，主要是銳鈦礦及金紅石兩種被廣泛應用，後者在運用方面較為廣泛，而前者活性較佳；金紅石的能帶為 3.0 eV，銳鈦礦的能帶為 3.2 eV，較適合於光敏化染料能隙，雖然吸收帶位於紫外光區 (388 nm)，但藉由染料敏化處理後在可見光區有良好吸收效果，會將吸收光譜拓展到可見光區，因金紅石電子傳輸能力較差，染料敏化太陽能電池者必須是由銳鈦礦組成。因為奈米級  $\text{TiO}_2$  粒子所組成的多孔結構，顆粒小約 10~30 nm、粗糙度、

表面積大，提供染料分子以化學吸附的方式吸附於  $\text{TiO}_2$  表面，並提供電子流動的路徑，具有多孔性、低表面電阻值及高穿透率等。

### 2-2-3 光敏劑 (Sensitizer)

光敏劑也就是染料，在染料敏化太陽能電池中扮演重要的角色，因二氧化鈦吸收太陽光的能力不強，吸收的範圍約在紫外光區，太陽光譜中在紫外光區只有佔 6%，所以須加上強吸光的染料來做為主要捕捉可見光區域的工具，而染料直接影響了光電轉換效率還有穩定性，在有機染料設計上大致上會採用電子予體(Donor)-共軛架橋(Spacer)-電子受體(Acceptor)的極性分子，這在後面的文獻回顧中會提到，而染料需應用在染敏電池中須符合以下幾個條件：

1. 染料需要與光電極表面緊密結合的官能基，亦使染料快速吸附在二氧化鈦表面達到平衡並且不易脫落，染料以化學吸附的方式與二氧化鈦表面結合，具有  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$  的官能基都可達到此效果，其中  $-\text{COOH}$  與二氧化鈦薄膜上之  $-\text{OH}$  官能基形成酯類如圖 2-5，其鍵結方式取決於二氧化鈦與染料分子上含有多少可鍵結的官能基數目，鍵結比較少傾向於 Unidentate 形式，官能基鍵結較多時則傾向於 Chelating 以及 Bridging bidentate。而二氧化鈦導帶的 3d 軌域和染料的  $\pi$  軌域電子耦合，使電子轉移更為容易，所以當二氧化鈦上染料分子的官能基鍵結越多，則可產生越大的短路電流( $J_{sc}$ , short circuit)。

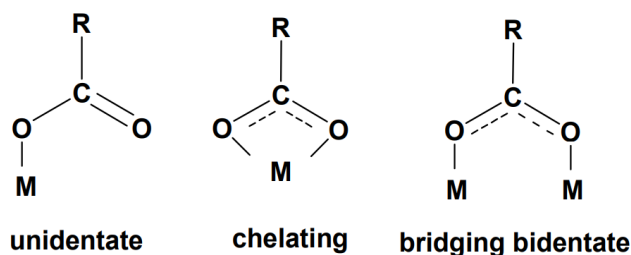


圖 2-5 染料分子與二氧化鈦的三種鍵結方式

2. 具有足夠的激發態，也就是 LUMO，此能階應高於二氧導帶，才可使得激發態染料的有足夠的驅動力使電子可注入二氧化鈦導帶。
3. 氧化態的能階，也就是最高占據分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO)，此能階要夠低，才可使氧化的染料得以被電解質還原再生。
4. 在可見光區具有良好的吸收特性，較寬廣的吸收範圍，並有高的莫耳消光係數。
5. 染料的激發態壽命要夠長且穩定，並且需有高的電子電洞遷移率。

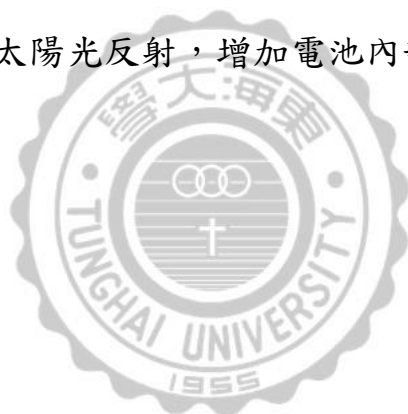
#### 2-2-4 電解液 (Electrolyte)

電解液的任務為氧化作用， $I_3^-$  會與從二氧化鈦導帶輸出到對電極的電子在陰極中發生氧化反應形成  $I^-$ ，而  $I^-$  會與染料發生氧化反應，電解液除了使染料再生和電荷傳輸外，也會改變二氧化鈦與染料的能階，影響光電壓。電解液需要具有高的溶解度、氧化還原也須具高度穩定性、可見光區無吸收、對所使用的對電極無腐蝕等，目前染敏太

陽能中的電解液大多是使用  $I_2$  和碘化合物溶解在有機溶劑中組成。近年來也有許多學者研發出其他電解液，例如:鈷電解液等。

### 2-2-5 對電極

對電極為電池的陰極主要作用為收集外部迴路的電子再傳給電解液的氧化還原對，並吸附  $I_3^-$  後催化還原成  $I^-$ ，對電極大多是用由白金為主，好的對電極需要有良好的催化活性、電子傳導性及穩定性，因對電極會與電解液直接接觸，所以須對抗電解液的侵蝕，鏡面功能可將穿過二氧化鈦的太陽光反射，增加電池內部的光散射。



## 2-3 染料敏化太陽能電池工作原理

染料敏化太陽能電池工作原理是結合了奈米半導體粒子、有機分子、電子傳遞與轉移等相關研究領域，以圖 2-6 來說明相對的能階位置及傳遞方向：

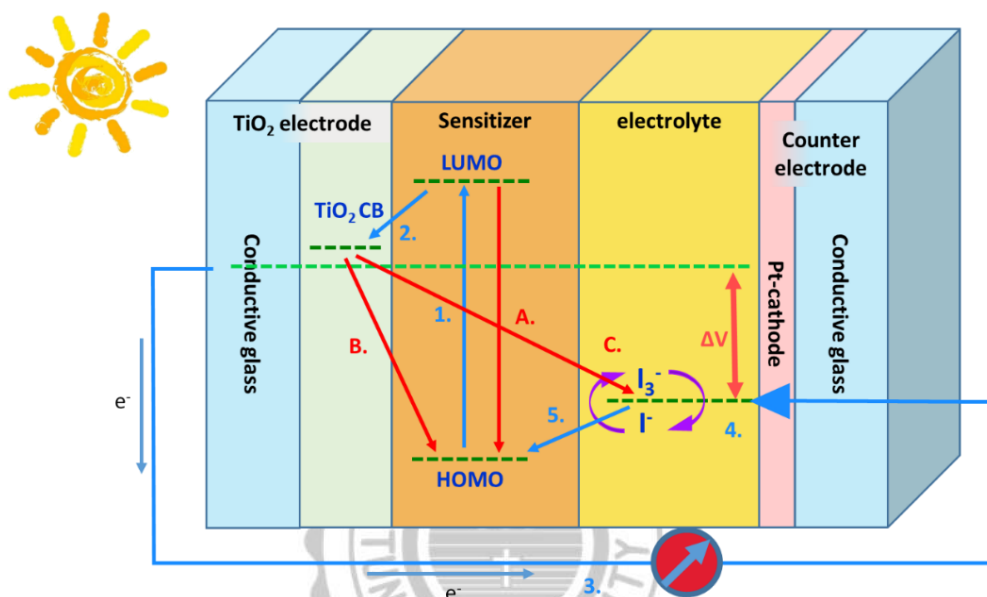
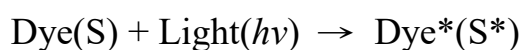


圖 2-6 染料敏化太陽能電池工作圖

太陽光照射吸附在二氧化鈦的染料分子上，染料分子的電子被足夠的能量激發後，會從基態(HOMO)被躍遷到激發態(LUMO)產生電子-電洞對的分離〈路徑 1〉，這過程為光激發(Photo-excitation)化學反應方程式為：

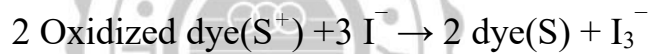


再藉由染料與  $\text{TiO}_2$  表面的相互作用，使激發態不穩定的電子為了釋放能量，會以很快的速度注入 (Injection) 至能階較低的二氧化鈦導

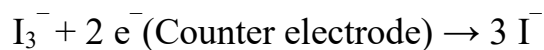
帶(Conduction band)上〈路徑 2〉，隨後電子以擴散的方式移動到 FTO 導電玻璃上，FTO 導電玻璃上的電子經由外電路轉移至對電極 (Counter electrode) 的 FTO 導電玻璃上〈路徑 3〉，而失去電子的染料分子形成氧化態染料( $S^+$ )，化學反應方程式為：



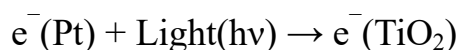
而原本氧化態的染料分子( $S^+$ )被還原態的電解液  $I^-$  還原成基態(S)染料，使染料獲得再生〈路徑 4〉，電解液本身被氧化成  $I_3^-$ ，化學方程式為：



電子再藉由白金催化電解液的氧化還原反應，電解液的  $I_3^-$  被還原再生成  $I^-$  〈路徑 5〉，化學方程式為：



整個元件系統如果沒有電解液滲漏或是乾涸的問題，是可以永久重複循環的，染料敏化太陽能電池將光子轉化成電流的化學總反應式如下：



染料敏化太陽能電池產生最大的電壓 $\Delta V$ ，也就是最大的  $V_{oc}$ ，這個值是根據二氧化鈦的費米能階(Fermi Energy Level)和電解液的氧化還原



電位這之間的電位差所產生，光電流( $J_{sc}$ )則是依據染料本身光捕捉效果與對染料的氧化還原性質以及元件材料對電子注入量子效率及電子收集效率來決定  $J_{sc}$  值的大小。

在整體傳輸的過程中有幾個路徑會造成染敏電池的能量及效率損失，幾個路徑可分為：

1. 染料自身的電子-電洞對產生結合：會釋放光或熱能，會減少電子注入到二氧化鈦導帶〈路徑 A〉。
2. 電子電洞再結合(Charge recombination)：注入到二氧化鈦的電子與氧化態染料的電洞表面發生再結合，會造成能量損失及整體電子迴路不利〈路徑 B〉。
3. 暗電流(Dark current)：電子注入二氧化鈦導帶後電子與氧化態的電解質結合  $I_3^-$  還原成  $I^-$ ，這除了造成能量的損失外，也會產生的反方向電流導致光電流值下降。〈路徑 C〉。

這幾個原因都會使染敏電池的效率降低，為了防止這些路徑在元件及染料的設計上研究出許多巧思，例如抑制暗電流，可在染料結構中加入較龐大的基團或是長鏈，或是加快注入二氧化鈦的電子傳入導電玻璃上，或是為了增加  $V_{oc}$  學者們用了氧化還原電位比碘電解液低的鈷電解液[7]，諸如此類提升效率的方法，許多學者都還在深入探討。

## 2-4 太陽能電池-電壓、電流、輸出參數及特性

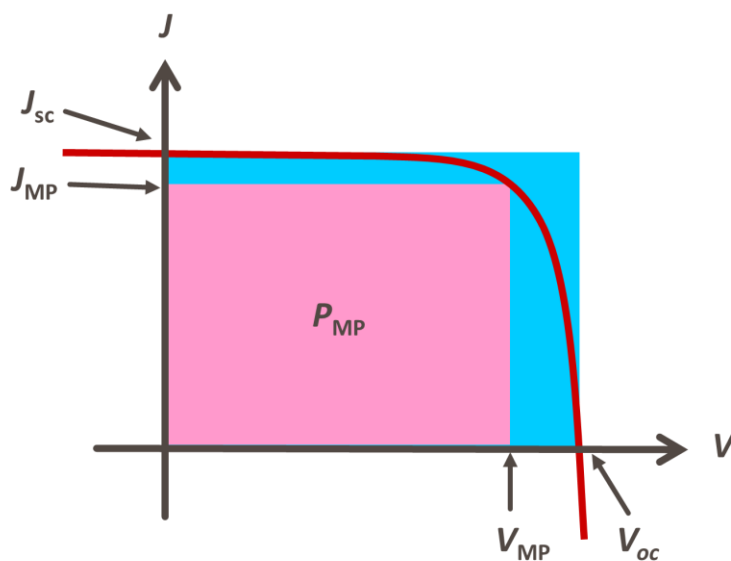


圖 2-7 染敏化太陽能電池 J-V 圖

在太陽能電池效能的評估上，可以測量下列幾個常數而得知：

1. 開路電壓(Open circuit photovoltage,  $V_{oc}$ )：太陽能電池負載無限大的狀況時，外部電流斷路時所量到的電壓，此時輸出的電流為 0。開路電壓 ( $V_{oc}$ ) 的大小與電子-電洞對再結合(Charge recombination)之速率、電解質與  $TiO_2$  導帶的費米能階差距有關。
2. 短路電流(Short circuit photocurrent density,  $J_{sc}$ )：太陽能電池在無負荷狀態下，外部電路短路時輸出電流，此時輸出電壓為 0。理想狀態下，太陽能電池的短路電流會等於照光時所產生的電流。短路電流( $J_{sc}$ )常與染料的結構吸收光子的能力多寡有關。
3. 入射光子-電流轉換效率 (Incident photon to current conversion

efficiency, IPCE)：是用來分析光電流的轉換效率，在單位時間內外部電路中產生的電子數與單位時間內的入射單色光子數的比值，IPCE 的物理意義為單色光入射時，光子數轉化成電子數的比值。測量 IPCE，是為了量測染料在單一波長吸收光後，所激發出電子的情形。

$$IPCE = \frac{(1.24 \times 10^3) \times \text{光電流密度}(\mu A/cm^2)}{\lambda(nm) \times J(W/m^2)}$$

4. 填充因子 (Fill Factor, FF)：用來表示太陽能電池電壓與電流實際與理想的表現，是實際與理想獲得輸出功率的開路電壓和短路電流的乘積的比率。

$$FF = \frac{J_{MP} \times V_{MP}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{MP}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$

5. 轉換效率 (Solar energy to electricity conversion yield,  $\eta$ )：太陽能電池的最大輸出功率與  $P_{light}$  入射光強度的比值

$$\eta(\%) = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{light}} \times 100\%$$

## 2-5 光源介紹

太陽能電池主要從太陽光中獲取能量加以轉換電量，太陽光是由各種不同波長所組成的連續光譜，也就是白光，為不同的單色光組成，而太陽光在不同的時間跟地點的最大能量也有所不同，太陽光波長大約在 250 -2500 nm 範圍左右，太陽光從太空照射地球時，會經過大氣層部分能量會被吸收，某些波長的光會被氧氣(O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)等氣體吸收。太陽光通過大氣層的空气量稱作空氣質量，訂定一個參數為 Air Mass(AM)，其太陽光入射角與地面夾  $\theta$  時

$$\text{Air Mass} = 1/\cos\theta$$

太陽光在大氣層外時為 AM0，當太陽光垂直照射地球經過空氣層則為 AM1，現今普遍用 AM1.5 表示太陽光以約 48.2°入射，如圖 2-8。

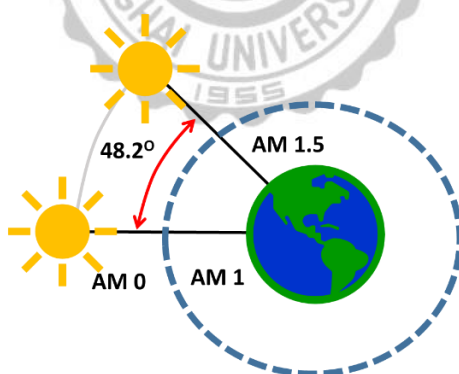


圖 2-8 太陽放射光譜圖

太陽光在可見光的波長範圍(300 -700 nm)強度最強，而紅外光以後的波長 700 -2500 nm 也容易損耗，如圖 1-11[22]，在分子設計上會考量有效吸收這兩個區域的光，才能有效的提升光電轉換效率。

## Solar Radiation Spectrum

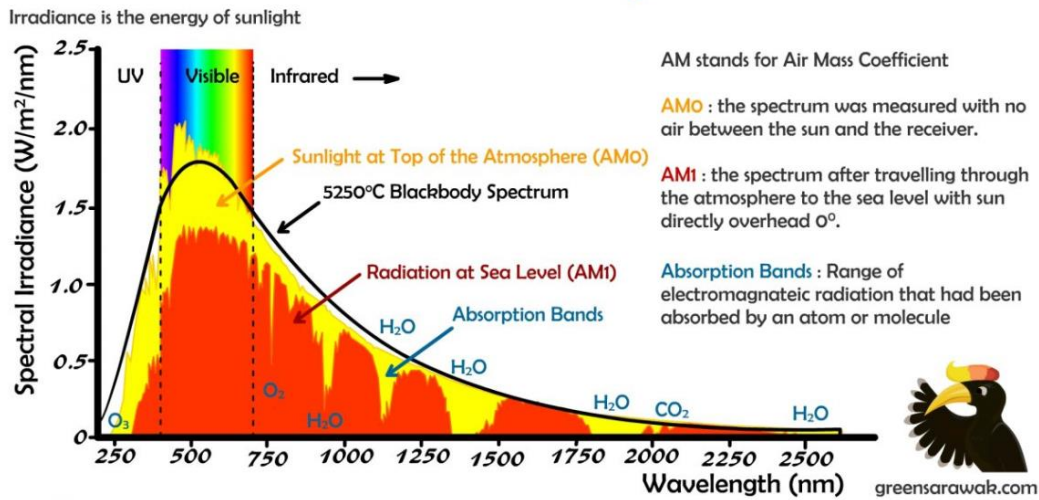


圖 2-9 太陽放射光譜圖[22]

而染料敏化太陽能電池在弱光下或是室內光下效率相較於 AM1.5 下來的高[7] [23]，常見的光源有 TL84、CWF、D65、LED... 等，因室內光光源的放射光譜與染敏太陽能電池中染料的吸收光譜匹配。在效率的公式當中  $\eta(\%) = \frac{(J \times V)_{max}}{P_{light}} \times 100\%$ ，室內光的  $P_{light}$  入射光強度跟 AM1.5 相較下比較小，室內光通常用照度(Illuminance, E)單位單位為勒克斯 Lux ( $Lm/m^2$ )，而室內光與室外光源低約 500 倍，導致效率也高。以長期使用上來看，染料敏化太陽能電池運用在室外，太陽光照射時，不僅有光照還會帶來熱能，而染料與二氧化鈦表面為化學鍵結，一旦元件吸熱太多，會導致鍵結斷裂，使整體電池的光電流下降，光電轉換效率也會跟著降低。在 2016 年的文獻中以金屬染料 N719 作為吸光層染料，在弱光下時的效率為 18%[24]，當時是用 T5 光源在 7000 lux 下得出的結果；在 2017 年中興大學的葉鎮宇教授

以及清華大學的衛子健教授一起發表 TY 系列染料中以 TY6 染料光電轉換效率最高，在 AM1.5 中效率為 8.08%，再用 TY6 做元件在不同 Lux 的 T5 光源照射，最後以 6000 lux 效率最高，在有共吸附劑的情形下效率為 28.56%[25]，在以上文獻中可發現 Lux 越高在效率顯示上會越好，證實了染料敏化太陽能電池適合在室內光源中應用。

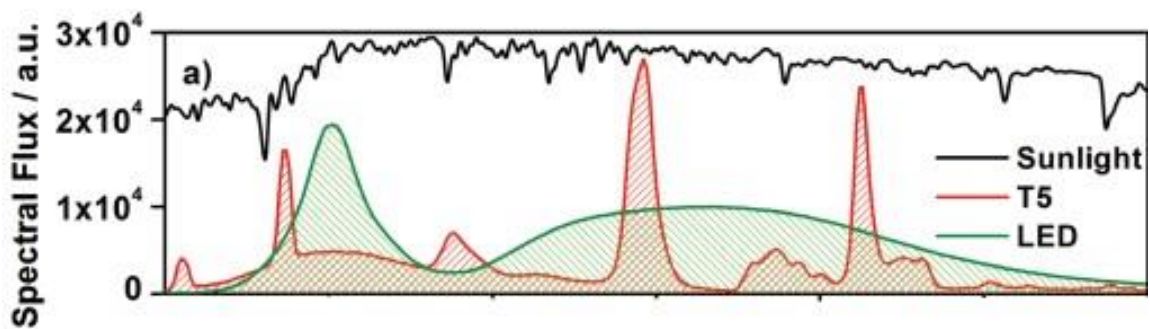


圖 2-10 室內光源放射光譜圖[25]

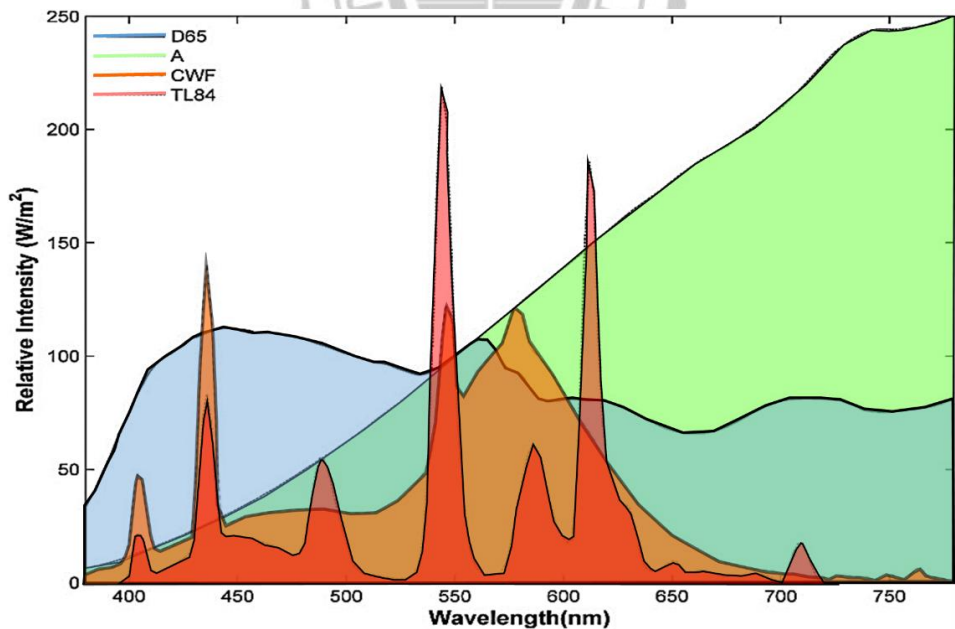


圖 2-11 室內光源放射光譜圖[26]

## 2-6 文獻回顧及染料設計

無金屬有機染料的優點具有以下幾點，比金屬染料敏化劑更高的莫爾消光係數( $\epsilon$ )，分子結構可塑性大，結構簡單也易純化，原料來源容易取得，成本相對低，以下分別介紹幾個常見的染料構型及分子與其元件測試的探討。

D- $\pi$ -A 是目前最基本的染料分子構型，A 為電子受體(Acceptor)，所需要的特徵為強拉電子基，並且有錨釘的構型能夠有效的與二氧化鈦表面進行鍵結，將激發的染料電子有效的注入  $\text{TiO}_2$  中，最常見的為 Rhodanine-3-acetic acid、Cyanoacetic acid...等。 $\pi$  為共軛架橋( $\pi$ -spacer)，能有效幫助電子傳輸並且能增加共軛，預期改善可見光和近紅外光的光捕獲，大多由較缺電子且較平面性的結構作為共軛架橋，例如雜環或是芳香環，常見的分子為 Phenyl、Benzoselenadiazole 以及 Thiophenyl。D 為電子予體(Donor)，這類分子需有較強的給電子能力且結構龐大，不但能避免染料間的堆疊也能減少暗電流的產生，大部分使用的分子為 Phenothiazine、Indoline、Triphenylamine 以及 Coumarin。其中電子受體會與  $\text{TiO}_2$  表面鍵結，而電子予體遠離表面，使  $\text{TiO}_2$  表面上的染料形成桿狀構型，而染料與染料間的間隙提供氧化還原的路徑。此外，由於非定域化  $\pi$  鍵之間具有強偶極相互作用，這些棒狀結構易於聚集，會阻礙激發態染料電子注入到  $\text{TiO}_2$  的導帶。



圖 2-12 D- $\pi$ -A 有機染料構型示意圖

2011 年中山大學教授蘇成勇教授對 Triphenylamine 上的氧碳鏈進行研究，以 D- $\pi$ -A 構型合成 3 個 C 系列染料，碳鏈越多給電子能力分子極性越大，使吸收光譜紅移，吸光範圍增加，使  $J_{sc}$  也增高。而長碳鏈為  $sp^3$  混成軌域的 C-C 單鍵所形成，其單鍵可旋轉形成立體障礙，可防止電解液觸碰到  $TiO_2$  表面，使  $V_{oc}$  也增高，效率也較好[27]。

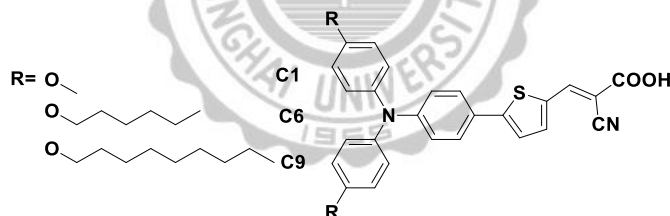


圖 2-13 SGT 系列染料 [27]

表 2-4 SGT 系列效率表[27]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
C1	10.29	707	69	4.99
C6	11.00	756	68	5.64
C9	11.48	770	68	6.04

而 D-A- $\pi$ -A 則是由朱維宏教授所提出的理念，為此分子構型上面多加了一個吸電子的分子作為修飾受體(Auxiliary acceptor)，對於修



飾染料分子不但簡單，更能調節分子的能隙，延長共軛系統能使吸收光譜往紅外光移動，增加光捕捉能力，可促使  $J_{sc}$  值增加，也可以將電子予體的電子有效的傳輸至後方的電子受體，並注入  $TiO_2$ ，並且大大的改善光穩定性使元件壽命增加[28]。

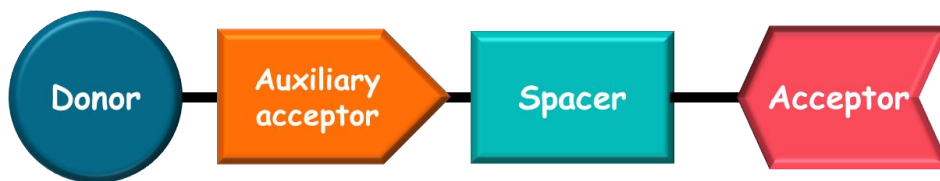


圖 2-14 D-A- $\pi$ -A 有機染料構型示意圖

在 2017 年由韓國大學 Hwan Kyu Kim 教授合成出 SGT 系列染料，這系列主要為 D- $\pi$ -A 構型，而 SGT145 為 D-A- $\pi$ -A 構型，SGT 系列染料中電子予體為含六長碳鏈的 Triphenylamine，可以看到這系列的  $J_{sc}$  都有 9.2-14.7(mA cm<sup>-2</sup>)，電子受體為 Cyanoacetic acid 由不同的  $\pi$ -spacer 組成，此構型中由 SGT144 效率上特別突出，為 7.4%，其 spacer 是用 Thienothiophene，這個分子的電子密度高，相較其他 D- $\pi$ -A 構型分子偶極大，使得吸收較廣  $J_{sc}$  高，也因含有兩個硫原子，使碘離子聚集於二氧化鈦表面，增加暗電流發生  $V_{oc}$  相對低[29]，SGT145 多加了一個 Auxiliary acceptor 吸收峰明顯紅位移，增加光捕捉能力  $J_{sc}$  為最高，但轉換效率 IPCE 不高，導致其效率也不高。

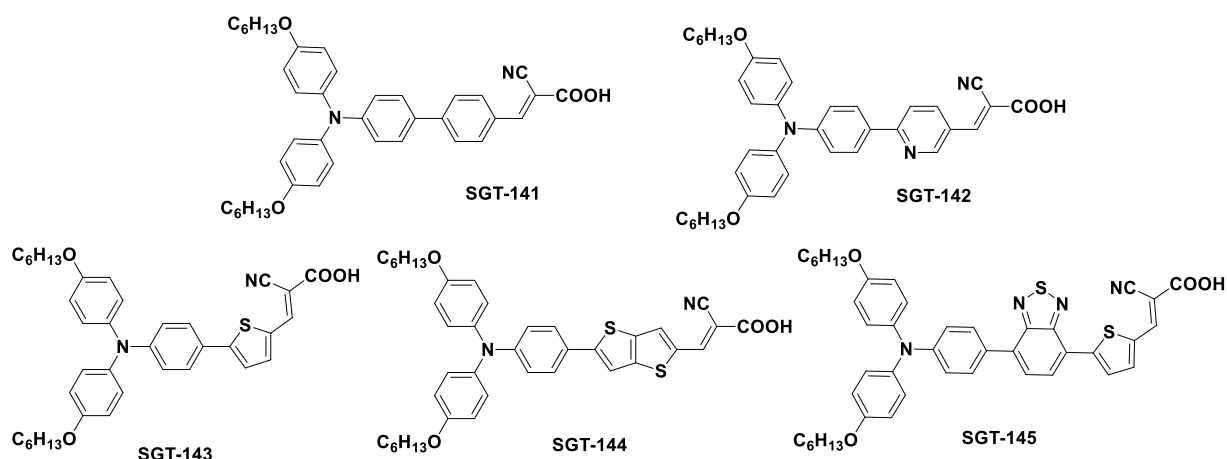


圖 2-15 SGT 系列染料 [29]

表 2-5 SGT 系列效率表[29]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
SGT-141	9.20 ± 0.08	744 ± 7.79	75.59 ± 0.96	5.18 ± 0.16
SGT-142	10.46 ± 0.29	752 ± 0.94	78.50 ± 0.71	6.21 ± 0.15
SGT-143	12.79 ± 0.16	742 ± 0.32	74.67 ± 0.76	7.09 ± 0.16
SGT-144	14.38 ± 0.13	694 ± 5.70	74.29 ± 0.70	7.40 ± 0.11
SGT-145	14.70 ± 0.50	653 ± 1.35	74.17 ± 1.10	7.12 ± 0.15

另一個常用的電子予體為 Phenothiazine (PTZ)，此分子為推電子基團，具有多電子的硫使他比其他結構更來的強推電子，PTZ 是一個非平面型的結構，他的構形像是蝴蝶一樣，熱穩定性與電化學穩定性都相當高，而 PTZ 最常接電子受體的方向在 3 號位的碳與 10 號位的氮上，這篇文獻的作者針對這兩個構型進行比較，化合物 4 相對最差，為後者皆在氮上的構型，最主要為吸光範圍只在 330 -450 nm，使  $J_{sc}$  低，導致效率差只有 1.30%，證實了電子受體方向接在 PTZ 的 10 號位氮上使效率降低。而電子受體的方向在 3 號位的碳上此時在氮上的

碳鏈越多，使推電子能力越強， $J_{sc}$  上升，化合物 3 是整個系列中效率最高為 4.07%[30]。

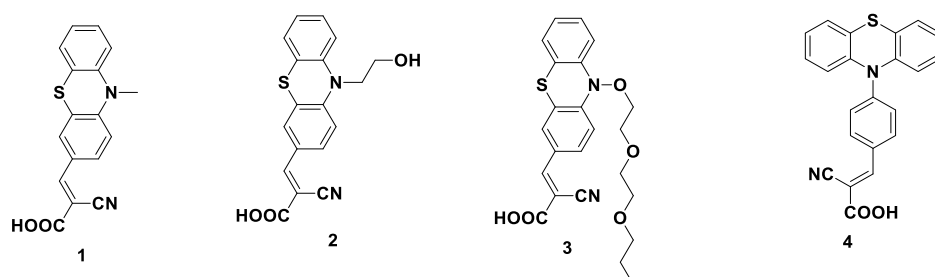


圖 2-16 含 PTZ 染料及效率表[30]

表 2-6 含 PTZ 染料效率表[30]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
1	6.50	660	75	3.21
2	8.03	650	75	3.88
3	8.36	660	74	4.07
4	2.72	620	77	1.30

上面幾篇文獻的都是裡用龐大的電子予體來增加給電子能力並防止堆疊，防止堆疊的方法不是只有增加的電子予體的體積，增加中間的修飾受體以及共軛架橋基團也是另一種策略，像是 2018 年發表王鵬教授與 Michael Grätzel 教授一起發表的 **R4**、**R6** 染料，皆是用較龐大的基團作為修飾受體，並用了長鏈使  $J_{sc}$  以及  $V_{oc}$  都得到良好的數值， $V_{oc}$  高達 852 mV 成功的克服暗電流的問題，因染料皆為多芳香雜環作為修飾電子受體的結構，期刊中顯示 **R4** 染料的顏色是紫色的，**R6** 吸附在  $TiO_2$  為寶石藍，呈現的顏色在染敏太陽能電池中是很少見，

而這兩個染料的莫耳消光係數極高約  $80,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，元件利用了 Co(II/III) tris(bipyridyl) 氧化還原對作為電解液，在 AM1.5 的光強度下具有 12.6% 的效率[31]。

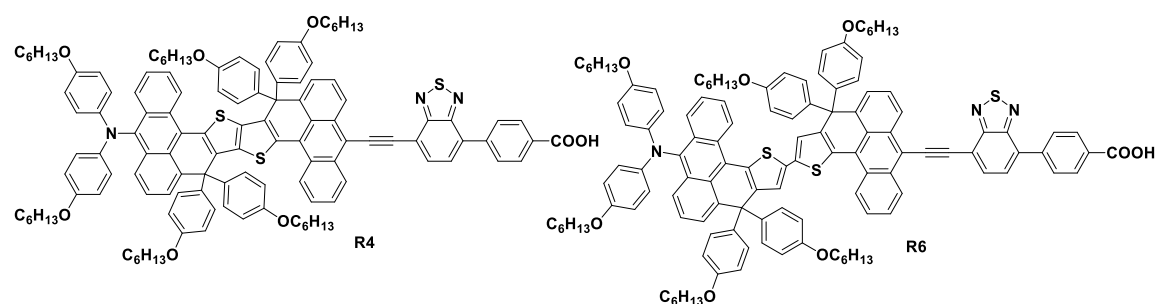


圖 2-17 R4 及 R6 結構及效率表[31]

表 2-7 R4 及 R6 結構染料效率表[31]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
R4	$17.25 \pm 0.2$	$852 \pm 3$	$75.4 \pm 0.1$	$11.1 \pm 0.1$
R6	$19.69 \pm 0.15$	$850 \pm 3$	$75.4 \pm 0.2$	$12.6 \pm 0.2$

如 2014 年由 Michael Grätzel、Jianli Hua 以及 Shaik M. Zakeeruddin 三個教授一起發表的三個染料，如下圖所見，染料都是以 D-A- $\pi$ -A 構型所設計，其中修飾受體以 Quinoxaline 為主軸引入 Bis(2,4- dihexyloxy)benzene 來增加空間上的立體障礙，以 IQ4 作為基礎，YA421 多了一個苯環以及兩個長鏈，YA422 加上了兩組，明顯的看到利用鈷電解液的情形下  $V_{oc}$  較碘電解液數值都來的高，在 2-3 章節時有說明到，長鏈多可以防止暗電流發生，可以由  $V_{oc}$  看到其中的趨勢，但  $J_{sc}$  在兩中電解液中的數值則是相反的，大部分而言給電子

能力越好其  $J_{sc}$  會越大，YA422 數值應該最大，IQ4 為最小，這個趨勢在鈷電解液上是合理的，但在碘電解液中碘離子相較於鈷錯合物小，注入  $TiO_2$  的電子快速被碘電解液再結合，使  $J_{sc}$  較為不佳，使導致不符合趨勢，其中可以看到 YA422 在鈷電解液中為最佳，效率平均為 9.18%。[32]

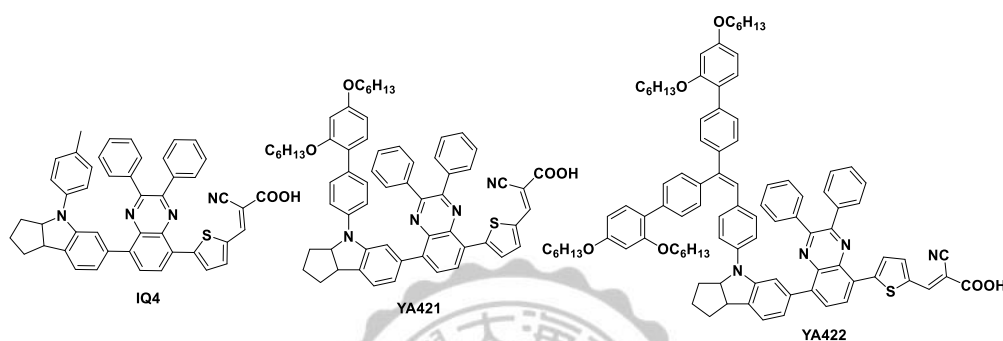


圖 2-18 IQ4、YA421、YA422 染料 [32]

表 2-8 IQ4、YA421、YA422 染料效率表[32]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
<b>IQ44</b> ([Co(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+/3+</sup> )	14.44±0.25	755±4	70.6±1.8	7.90±0.11
<b>YA421</b> ([Co(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+/3+</sup> )	15.46±0.30	804±1	71.7±0.5	8.91±0.09
<b>YA422</b> ([Co(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+/3+</sup> )	15.34±0.08	853±23	70.2±1.3	9.18±0.04
<b>IQ44</b> (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	15.51±0.18	730±8	75.8±0.3	8.60±0.07
<b>YA421</b> (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	15.08±0.33	744±3	72.8±1.7	8.16±0.04
<b>YA422</b> (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	14.44±0.04	743±2	68.6±0.4	7.36±0.08

為了增加立體障礙，也有學者引入 Spiro 的結構來設計染料，用來增加染料分子的體積，Spiro 在染料中具有垂直於分子的構型，整體而言利於抑制染料分子間堆疊現象，下圖為 2011 年 Ping Shen、Songting Tan 兩位發表的 SD 系列染料，以 D-D- $\pi$ -A 構型的，並利用

3-hexylthiophene 作為共軛架橋，來增加分子的立體構型，其中 **SD8** 第 2 個電子予體為 Spirobifluorene，雖然效率與數值相較沒 **SD6**、**SD7** 好，但還是有潛力存在於染料敏化太陽能電池中。[33]

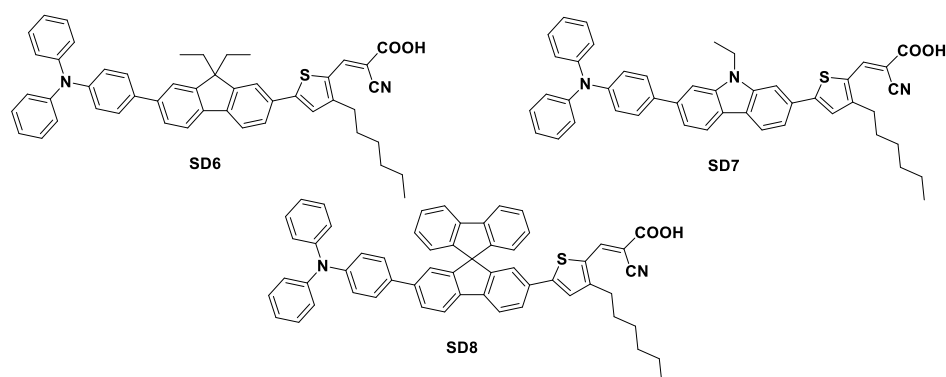


圖 2-19 SD 系列染料 [33]

表 2-9 SD 系列染料效率表[33]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
<b>SD6</b>	14.25	700	70.5	7.03
<b>SD7</b>	14.79	660	66.7	6.51
<b>SD8</b>	9.12	630	71.7	4.12

早在 2009 年就有韓國的學者利用 Spirobifluorene 結構用來設計染料，以 D-A 與 D- $\pi$ -A 構型為基礎，電子予體以 Spirobifluorene 再加上(9,9-dimethylfluoren-2-yl) amine 增加給電子的能力合成出 **JK** 系列分子，為了延長共軛使吸收範圍變廣，**JK-88**、**JK-89** 分別加上 Phenyl 以及 Thiophene，測量出來的解果顯示 **JK-88** 並沒有比無共軛架橋分子的 **JK-87** 來的好，主要原因為 Spirobifluorene 與苯環的二面角太大，導致電子在分子內傳遞不易，其最高光伏打效率最好為 **JK-89**，其  $J_{sc}$

為 13.02 mA/cm<sup>2</sup>，效率為 6.83% [34]，再次證明 Spirobifluorene 在染料中具有潛在的可能性。

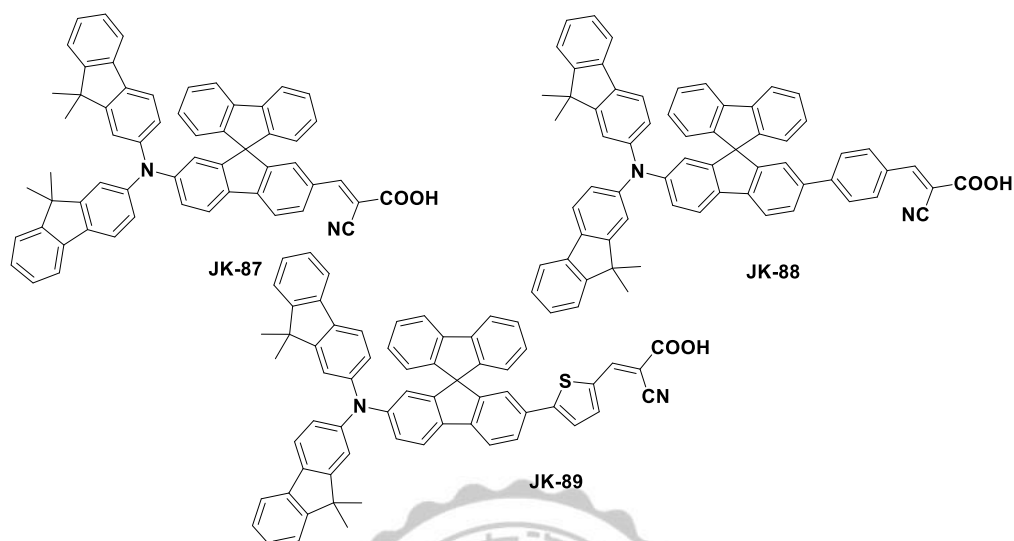


圖 2-20 JK 系列染料 [34]

表 2-10 JK 系列染料效率表[34]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
JK-87	11.31	780	75	6.58
JK-88	9.28	760	75	5.28
JK-89	13.02	750	70	6.83

除了 Spirobifluorene 這個結構外，也有發展出其他 Spiro 構型的染料，2018 年中國學者 Aiyang Pang 及 Jing-Kun Fang 引入了 Spiro[dibenzo[3,4:6,7]cyclohepta[1,2-*b*]quinoxaline-10,9'-fluorene] (SDBQX)作為 Auxiliary acceptor，三個染料以 Triphenylamine 作為電子予體，主要比較不同的共軛架橋的特性， $V_{oc}$  由 **FHD6** 具有苯環結構為最高，**FHD5** 具有 Thiophene 結構數值最低，在吸收圖可以看到

FHD6 的吸收範圍最短導致  $J_{sc}$  不高，雖然有 Spiro 結構但加入共同吸附劑的情形下效率明顯增加，表示堆疊現象還是存在，最佳的元件為 FHD4 因能階條件符合，並有較廣的吸收峰及莫耳消光係數，加入了 3mM 的共吸附劑，CDCA 最高效率達到 4.7%。[35]

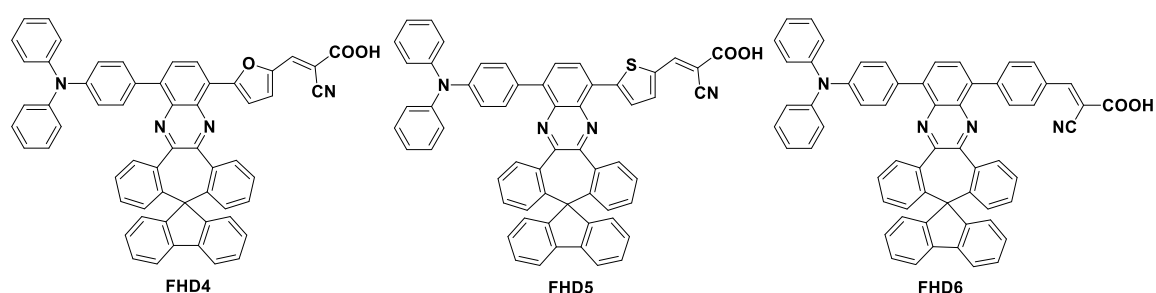


圖 2-21 FHD 系列染料 [35]

表 2-11 FHD 系列染料效率表[35]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
FHD4	9.33±0.15	690±1	71.49±0.31	4.61±0.05
FHD4(+3mM CDCA)	9.74±0.05	680±0	70.29±0.45	4.69±0.06
FHD5	7.46±0.28	650±1	65.39±2.21	3.18±0.25
FHD5(+3mM CDCA)	8.16±0.25	650±1	69.85±0.94	3.93±0.14
FHD6	6.97±0.22	710±0	72.82±0.26	3.59±0.12
FHD6(+3mM CDCA)	7.47±0.51	710±0	70.91±0.03	3.69±0.26

因 Spiro 的剛性結構與熱穩定性良好、在元件方面也有所幫助，在 2012 年清華大學陳建添教授與交通大學刁維光教授發表以 *cis*-stilbene/fluorene (STIF)作為  $\pi$ -spacers，用來防止染料的聚集，並利用不同電子予體探討光學性質，這六個化合物中有 Spiro 構型明顯優於



2'，可見 Spiro 結構引入染料中是有潛能的，整個系列中由化合物 4 的效率最高為 6.12%。[36]

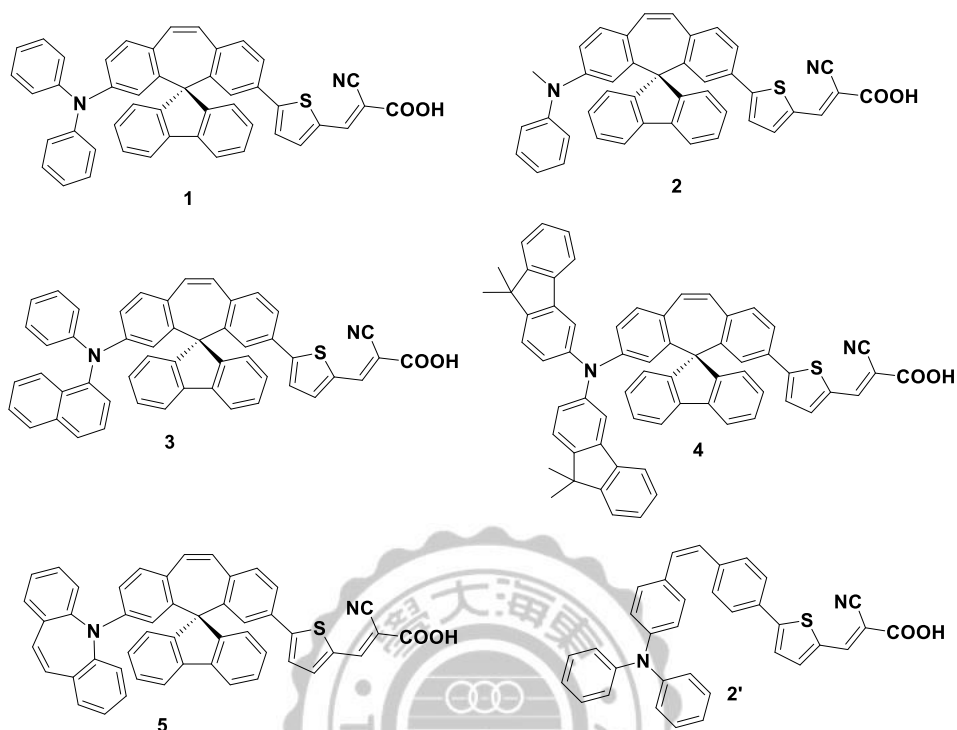


圖 2-22 含 STIF 系列染料及 [36]

表 2-12 含 STIF 系列效率表[36]

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
1	11.2	677	71	5.40
2	12.8	705	66	5.96
3	12.3	702	70	6.04
4	12.2	697	72	6.12
5	11.7	680	73	5.83
2'	8.3	678	67	3.77

## 2-7 研究動機與目的

本研究主要合成無金屬染料分子，前面文獻回顧中探討各種染料的效率及改善方法和結構的優缺，整個系列的合成策略是以D-A- $\pi$ -A為構型，並以上述的文獻回顧做為參考，利用Spiro與分子垂直的構型來防止染料的堆疊，引入本實驗室所合成並發表過的Spiro結構Spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one[37]，做為修飾予體，此分子剛性強以及熱穩定性好，再加上分子上具有一個的拉電子的羰基，藉由誘導效應的影響，將電子予體的電子有效傳輸至電子受體，預期可使 $J_{sc}$ 提升。在合成方面而言此結構合成簡單，在純化方面也不困難具有優勢；電子予體端以常見的Triphenylamine以及Phenothiazine，這兩類分子為非平面結構且化學穩定性好的強給電子基團，而為了增加給電子的特性以及避免分子堆積加入長鏈，預期將提供不錯的 $J_{sc}$ ，為了用來比較長鏈帶來的影響也加入了不含長鏈的Triphenylamine進行比較；中間共軛架橋並分別用phenyl及共振能較低thiophene結構，可形成高平面性分子可當作良好的電子通道，並且延長非定域化電子共軛的長度，以擴大可見光吸收光譜的範圍；電子受體的部分則是現在最常被用在合成染料的Cyanoacrylic acid。由以上敘述幾點出來合成六個不含金屬的有機染料分子。

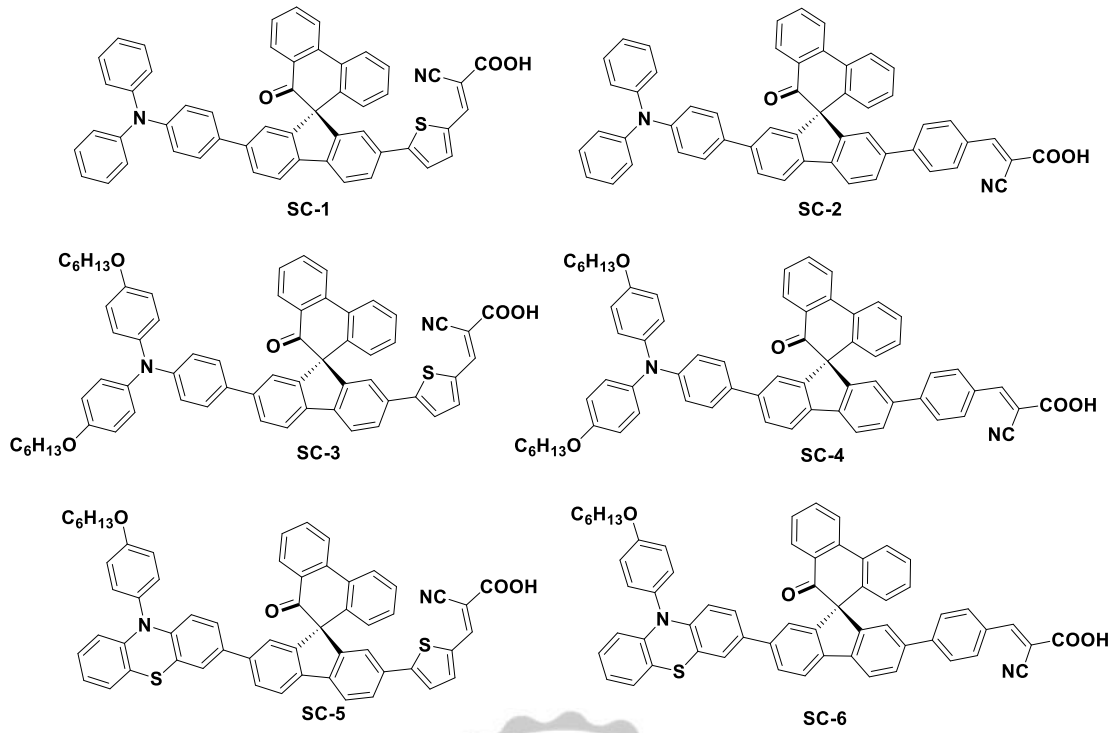
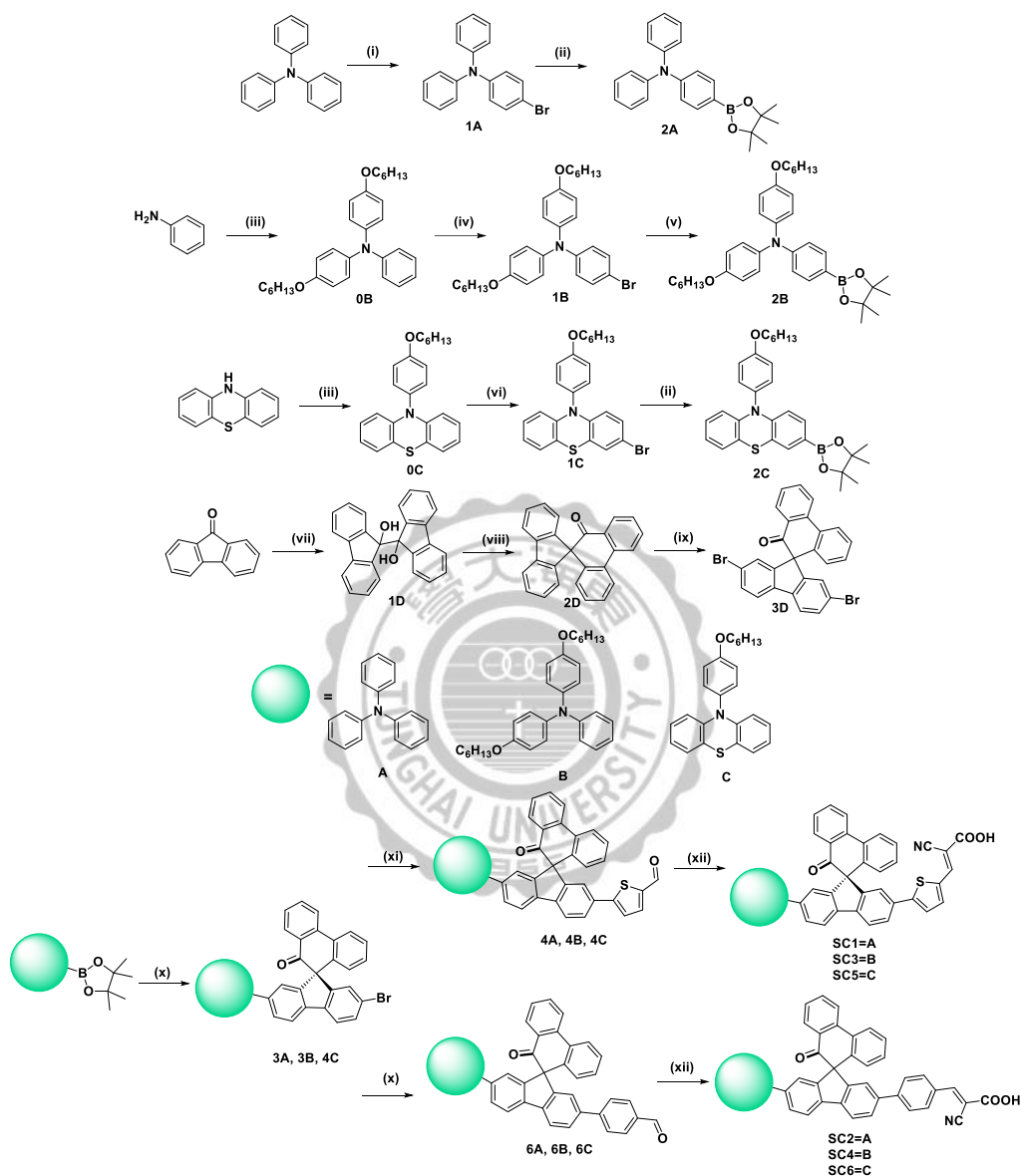


圖 2-23 SC 系列目標產物



## 第三章 實驗部分

### 3-1 合成流程圖

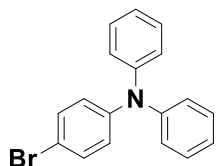


(i) NBS, DMF, 0°C; (ii) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOK, Bis(pinacolato)diboron, Dioxane/ Toluene, 90°C; (iii) 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, dppf, NaO<sup>t</sup>Bu, Toluene, 120°C; (vi) NBS, THF, 0°C; (v) *n*-BuLi, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, THF, -78°C; (vi) NBS, DCM, -30°C; (vii) Zn, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, THF, rt; (viii) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, DCM/Toluene, 0°C; (ix) I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, rt; (x) **3D** / 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, THF/Toluene/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), 90°C; (xi) (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, 90°C, and then 3M HCl, THF, rt; (xii) Cyanoacetic acid, Piperidine, CHCl<sub>3</sub>, 60°C.

圖3-1 合成流程圖

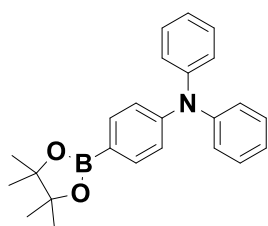
## 3-2 染料合成及步驟

### 化合物 1A



取一 250 mL 單頸瓶，加入 Triphenylamine (12.3 g, 50.0 mmol)，加入 DMF (70 mL) 溶解後，將反應溫度降至 0°C，並在單頸瓶上架上滴加漏斗，取一燒杯加入 NBS (10.7 g, 60.0 mmol)，再加入 DMF (50 mL) 溶解後，加入滴加漏斗中，使 NBS 溶液緩緩滴入單頸瓶內，反應 3 小時，利用 EtOAc 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後乾燥後，得到白色固體 (97.5%)，化合物 1A 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.32 (dd, *J* = 6.88, 1.88 Hz, 2H), 7.24-7.28 (m, 4H), 7.20-7.08 (m, 6H), 6.95 (dd, *J* = 6.76, 2.04 Hz, 2H).; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 147.52, 147.17, 132.27, 129.50, 125.26, 124.55, 123.36, 114.89.

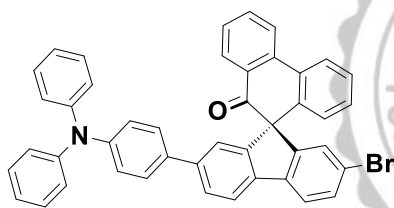
### 化合物 2A



取一 250 mL 三頸瓶，加入 1A (8.1 g, 25.0 mmol)，加入 Toluene (80 mL) 與 Dioxane (20 mL) 溶解後，再加入 Bis(pinacolato)diboron (7.6 g, 30.0 mmol)，Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>·DCM (0.2 g, 0.2 mmol)，CH<sub>3</sub>COOK (7.4 g, 75.0 mmol)，在氮氣下加熱至 80°C，反應 8 小時，反應回溫後用矽藻土過濾，再利用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，

濃縮後，利用管柱層析法以 Ethyl acetate:Hexane (1:10)純化，得到白色固體 (88.2 %)，化合物 **2A** 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  7.68 (dd,  $J$  = 6.82, 1.88 Hz, 2H), 7.27 (dd,  $J$  = 8.54, 7.40 Hz, 4H), 7.11-7.13 (m, 4H), 7.03-7.07 (m, 4H), 1.35 (s, 12H).; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):150.61, 147.42, 135.87, 129.31, 125.01, 123.37, 121.82, 83.57, 24.88.; HRMS (m/z) (FAB):371.2051 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>B:371.2051).

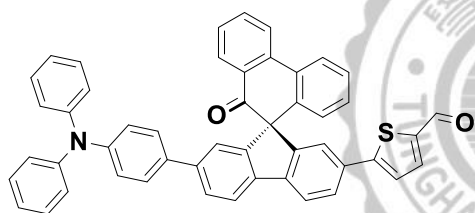
### 化合物 553



取一 125 mL 三頸瓶，加入化合物 **3D** (1.00 g, 2.00 mmol)，再加入 Toluene (15 mL)與 THF (30 mL)溶解，再加入 **2A** (0.64 g, 2.20 mmol)，Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.02 g, 0.02 mmol)，最後加入 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 (15 mL)，加熱至 90°C反應 over night，反應回溫後用矽藻土過濾，再利用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (3:5)純化，得到黃色固體 (52.45 %)，化合物 **3A** 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.20 (d, 1H,  $J$  = 7.96 Hz), 8.11(d, 1H,  $J$  = 7.4 Hz), 8.02 (dd,  $J$  = 7.76, 1.32 Hz, 1H), 7.79-7.83(m, 2H), 7.61 (d, 1H,  $J$  = 8.16 Hz), 7.60 (dd,  $J$  = 8.04, 1.76 Hz, 1H), 7.53 (dd,  $J$  = 8.06, 1.72 Hz, 1H), 7.48 (td,  $J$  = 7.44, 1.76 Hz, 1H), 7.39

(td,  $J = 7.86, 1.32$  Hz, 1H), 7.21-7.28 (m, 5H), 7.17 (dd,  $J = 4.42, 1.36$ Hz, 2H), 6.99-7.03 (m, 4H), 6.65 (dd,  $J = 7.88, 1.20$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.57, 149.59, 148.14, 147.68, 147.47, 141.05, 140.76, 139.29, 138.60, 138.12, 135.38, 134.56, 131.75, 130.57, 129.81, 129.57, 129.41, 128.89, 128.67, 128.51, 128.46, 128.17, 127.79, 127.19, 124.62, 124.39, 123.75, 123.53, 123.16, 122.84, 121.90, 121.47, 121.07, 68.55.; HRMS ( $m/z$ ) (EI):665.1345 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}^{79}\text{BrNO}$ :665.1354).

#### 化合物 4A

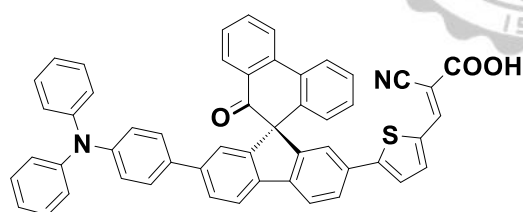


取一 50 mL 三頸瓶，烤瓶後，加入化合物 3A (0.67 g, 1.00 mmole)，再加入無水的 DMF (30 mL)溶解後

加入 Tributyl[5-(1,3-dioxolan-2-yl)-2-thienyl]stannane(1.34 g, 3.00 mmol)，最後再加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.02 g, 0.02 mmol) ver night，回溫後加入 3M HCl (15 mL)在室溫下攪拌 15 分鐘，利用矽藻土過濾，再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexane (2:1)純化，得到黃色固體( 78.20 % )，化合物 4A 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  9.82 (s, 1H), 8.23 (d,  $J = 8.00$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 7.88$  Hz, 1H), 8.03 (dd,  $J = 7.96, 0.68$  Hz, 1H), 7.81-7.86 (m, 3H), 7.73 (dd,  $J = 8.06, 1.44$  Hz, 1H), 7.62-

7.65 (m, 2H), 7.49 (t,  $J = 7.56$  Hz, 1H), 7.40 (td,  $J = 7.54, 0.76$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $J = 1.12$  Hz, 1H), 7.29 (d,  $J = 8.56$  Hz, 1H), 7.22-7.24 (m, 6H), 7.00-7.13 (m, 10H), 6.70 (d,  $J = 7.36$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.80, 182.78, 154.32, 148.71, 148.53, 147.65, 147.53, 143.08, 142.28, 141.28, 139.32, 138.73, 138.22, 137.46, 135.42, 134.44, 132.63, 130.70, 129.94, 129.57, 129.41, 128.84, 128.69, 128.48, 128.39, 127.80, 127.24, 127.12, 124.64, 124.48, 124.19, 123.69, 123.54, 123.19, 122.92, 122.77, 121.40, 121.25, 68.75.; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):697.2076 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ :697.2076).

### 化合物 SC-1



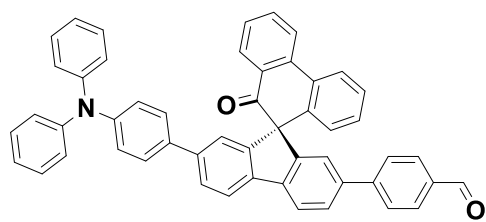
取一 50 mL 雙頸瓶，將化合物 **4A** (0.7 g, 1.0 mmol) 用 Chloroform (30 mL) 溶解後，加入

Cyanoacetic acid (0.1 g, 1.2 mmol) 與 Piperidine (0.5 mL, 5.0 mmol) 加入雙頸瓶，加熱至迴流溫度，反應 6 小時，以飽和氯化銨水溶液中，並以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$  (19:1) 純化，得到橘色固體產率約 91.2%，化合物 **SC-1** 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$



8.48 (d,  $J = 8.12$  Hz, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.36 (d,  $J = 8.00$  Hz, 1H), 7.88-7.95 (m, 4H), 7.73 (d,  $J = 8.16$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $J = 4.00$  Hz, 1H), 7.57 (t,  $J = 7.48$  Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.45 (t,  $J = 7.76$  Hz, 1H), 7.35 (d,  $J = 8.60$  Hz, 1H), 7.29 (t,  $J = 7.80$  Hz, 4H), 7.16-7.19 (m, 2H), 7.05 (t,  $J = 7.36$  Hz, 2H), 6.93 (d,  $J = 8.60$  Hz, 2H), 6.56 (d,  $J = 7.76$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ):196.20, 163.88, 151.97, 148.86, 148.68, 147.45, 147.34, 145.73, 142.89, 140.80, 140.39, 139.26, 135.36, 133.58, 132.50, 130.59, 130.06, 129.62, 129.30, 128.97, 128.26, 127.90, 127.79, 127.31, 127.25, 125.67, 125.48, 124.71, 124.62, 123.82, 123.53, 122.57, 122.50, 122.24, 121.94, 117.38, 68.54, 67.49.; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):764.2124 ( $M^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ :764.2134).

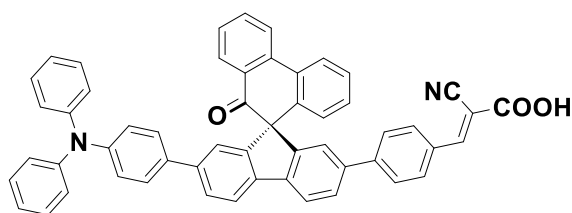
## 化合物 6A



取一 125 mL 三頸瓶，加入化合物 3A (0.67 g, 1.00 mmol)，再加入 Toluene (15 mL)與 THF (30 mL)溶解，再加入 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (0.46 g, 2.00 mmol)， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.02 g, 0.02 mmol)，最後加入 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液 (15 mL)，加熱至  $90^\circ\text{C}$ 反應 over night，反應回溫後用矽藻土

過濾，再利用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexane (3:1) 純化，得到黃色固體 (89.32 %)，化合物 **6A** 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  10.00 (s, 1H), 8.22 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 7.88$  Hz, 1H), 8.04 (dd,  $J = 7.76, 1.20$  Hz, 1H), 7.91 (d,  $J = 8.00$  Hz, 1H), 7.86 (dd,  $J = 8.14, 2.40$  Hz, 1H), 7.82 (td,  $J = 7.84, 1.48$  Hz, 1H), 7.71 (dd,  $J = 7.96, 1.48$  Hz, 1H), 7.60-7.64 (m, 3H), 7.49 (td,  $J = 7.66, 0.84$  Hz, 1H), 7.40 (td,  $J = 7.72, 1.04$  Hz, 1H), 7.33 (d,  $J = 1.28$  Hz, 1H), 7.28 (t,  $J = 8.64$  Hz, 3H), 7.23 (d,  $J = 7.44$  Hz, 4H), 7.00-7.13 (m, 9H), 6.72 (dd,  $J = 8.00, 0.84$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.93, 191.84, 148.55, 148.43, 147.55, 147.34, 146.88, 142.08, 140.88, 139.43, 139.26, 138.95, 138.14, 135.18, 135.08, 134.44, 130.57, 130.19, 129.91, 129.42, 129.28, 128.71, 128.50, 128.37, 128.25, 127.88, 127.67, 127.58, 127.07, 124.50, 124.28, 123.75, 123.62, 123.39, 123.04, 122.72, 121.22, 120.9, 68.68 ; HRMS (m/z) (FAB):691.2508 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ :691.2511).

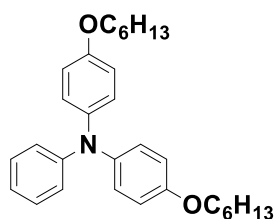
## 化合物 SC-2



化合物 SC-2 的步驟是參照化合物 SC-1，得到橘黃色固體 (89.23 %)，化合物 SC-2 的

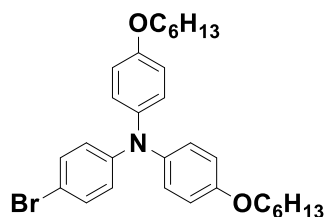
光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): $\delta$  8.50 (d, *J* = 8.12 Hz, 1H), 8.36 (d, *J* = 7.88 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.11 (dd, *J* = 16.6, 8.04 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.52 Hz, 2H), 7.90-7.96 (m, 3H), 7.72-7.74 (m, 3H), 7.57 (t, *J* = 7.48 Hz, 1H), 7.44 (t, *J* = 7.20 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 7.38 Hz, 2H), 7.27-7.31 (m, 4H), 7.15-7.20 (m, 2H), 7.05 (t, *J* = 7.36 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 7.69 Hz, 4H), 6.94 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H), 6.55 (d, *J* = 7.20 Hz, 1H).; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):195.84, 163.22, 148.46, 148.39, 146.88, 143.54, 141.49, 139.74, 139.23, 138.55, 138.23, 137.76, 135.67, 133.25, 131.21, 130.74, 130.01, 129.56, 129.11, 128.78, 128.35, 127.79, 127.59, 127.43, 127.08, 126.69, 124.86, 124.18, 123.30, 123.11, 122.77, 121.83, 121.61, 121.55, 116.55, 68.00, 67.00.; HRMS (m/z) (FAB):758.2572 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>54</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:758.2572).

## 化合物 0B



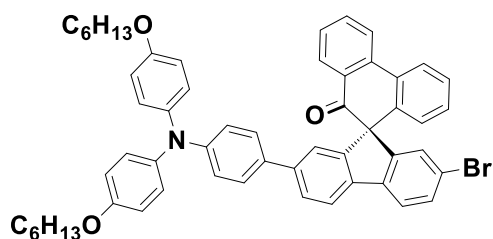
取一 200 mL 雙頸瓶，架上迴流管，以血清塞跟雙向筏密封後，抽真空烤瓶，在氮氣系統下將 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (91.6 mg, 0.1 mmol)與 dppf (55.4 mg, 0.1 mmol)，打入 dry Toluene，使催化劑完全溶解後，將 dry Toluene 加入抽乾的化合物 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene (5.6 g, 22.0 mmol)使其稀釋後，再用雙頭針將稀釋後的化合物 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene 加入反應瓶中，反應瓶內攪拌均勻後，再用針筒打入 Aniline (0.9 mL, 10.0 mmol)，最後加入 NaO'Bu (2.9 g, 30.0 mmol)，加熱至回流，反應 15 個小時，追蹤點片，起始物用盡後，回到室溫後用矽藻土過濾，以 3M HCl 中和，再利用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (1:4)純化，得到棕色黏稠液體 (68.14%)，化合物 0B 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  7.18-7.22 (m, 2H), 7.08 (dd,  $J$  = 6.72, 2.08 Hz, 4H), 7.00 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.84-6.91 (m, 5H), 3.97 (t,  $J$  = 6.48 Hz, 4H), 1.79-1.86 (m, 4H), 1.49-1.56 (m, 4H), 1.38-1.42 (m, 8H). 0.96-0.99 (m, 6H) ; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):155.66, 148.02, 140.37, 131.72, 126.58, 121.87, 115.35, 112.18, 68.28, 31.61, 29.32, 25.76, 22.62, 14.05.

## 化合物 1B



取一 250 mL 單頸瓶，並在單頸瓶上架上滴加漏斗，加入化合物 **0B** (17.8 g, 40.0 mmol)，加入 THF (100 mL) 溶解後，將反應溫度降至 0°C，再取一燒杯加入 NBS (7.8 g, 44.0 mmol)，以 THF (50 mL) 加入溶解後，再慢慢加入滴加漏斗中，使 NBS 溶液緩緩滴入單頸瓶內並攪拌，反應 2 小時，追蹤點片，起始物用盡後，回到室溫，再利用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以 Ethyl acetate:Hexane (1:19) 純化，得到棕色黏稠液體 (95.5%)，化合物 **1B** 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.24 (dd, *J* = 6.92, 2.00 Hz, 2H), 7.01-7.05 (m, 4H), 6.80-6.85 (m, 6H), 3.94 (t, *J* = 6.56 Hz, 4H), 1.76-1.83 (m, 4H), 1.45-1.52 (m, 4H), 1.35-1.38 (m, 8H). 0.92-0.96 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 155.80, 148.16, 140.51, 131.85, 126.72, 122.01, 226.49, 112.32, 68.42, 31.74, 29.45, 25.89, 22.75, 14.18; HRMS (m/z) (FAB): 523.208 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>BrNO<sub>2</sub>: 523.2086).

## 化合物 3B

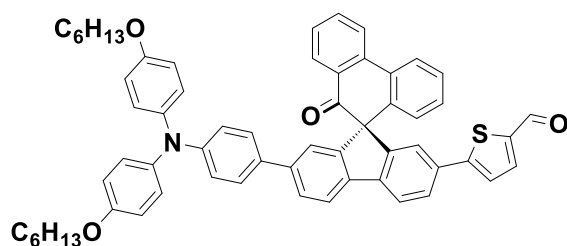


取一 150 mL 雙頸瓶，上面架上滴加漏斗，用血清塞密封後，抽真空烤瓶，在氮氣系統下將化合物

**1B** (10.5 mg, 20 mmol) 加入用 50 mL dry THF 溶解後，將溫度降至 -78°C，再將 2.5M 的 *n*-BuLi (9.6 mL, 24.0 mmol) 慢慢滴入反應瓶中，攪拌均勻 4 分鐘後，再將反應溫度升至 -40 °C 持續攪拌 1 小時，再將溫度降至 -78°C，再滴入 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.1 mL, 30.0 mmol)，使反應溫度回到室溫後，用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮完後以 Toluene (15 mL) 與 THF (30 mL) 溶入一 100 mL 三頸瓶，再加入 **527** (10.0 g, 20.0 mmol)，攪拌溶解後，再加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.1 g, 0.1 mmol)，最後加入 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 15 mL，加熱至 90°C 反應 over night，追蹤點片，起始物用盡後，回到室溫，再用矽藻土過濾，再利用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (3:5) 純化，得到黃色固體 **3B** 的光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.19 (d, *J* = 8.04 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 7.92 Hz, 1H), 8.01 (dd, *J* = 7.78, 1.08 Hz, 1H), 7.76-7.82 (m, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.20, 1H), 7.57 (dd, *J* = 7.92, 1.32 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 8.12, 1.72 Hz, 1H),

7.47 (t,  $J = 7.76$  Hz, 1H), 7.38 (td,  $J = 7.58, 0.92$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J = 8.68$  Hz, 2H), 7.16 (d,  $J = 1.60$  Hz, 1H), 7.08-7.13 (m, 2H), 7.01 (d,  $J = 8.84$  Hz, 4H), 6.86 (d,  $J = 8.68$  Hz, 2H), 6.79 (d,  $J = 8.96$  Hz, 4H), 6.36-6.65 (m, 1H), 3.91 (t,  $J = 6.52$ , 4H), 1.73-1.80 (m, 4H), 1.42-1.49 (m, 4H), 1.31-1.35 (m, 8H), 0.89-0.92 (m, 6H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.62, 155.68, 149.51, 148.47, 148.02, 141.27, 140.91, 140.64, 138.84, 138.65, 138.13, 135.34, 132.32, 131.72, 130.56, 129.83, 129.55, 128.87, 128.64, 128.50, 128.42, 128.21, 127.51, 126.96, 126.80, 124.36, 123.50, 122.59, 121.80, 121.33, 121.03, 120.44, 115.39, 68.56, 68.40, 31.75, 29.46, 25.90, 22.76, 14.19.; HRMS (m/z) (FAB): 865.3125 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}^{79}\text{BrNO}_3$  : 865.3125).

## 化合物 4B



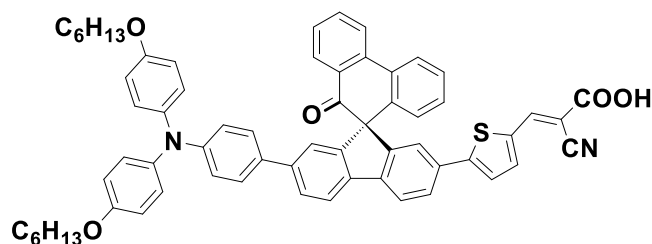
取一 100 mL 三頸瓶，烤瓶  
後，加入化合物 **3B** (0.90 g, 1.00  
mmol)，加入無水的 DMF (40

mL)溶解後加入 Tributyl[5-(1,3-dioxolan-2-yl)-2-thienyl]stannane(1.31 g, 3.00 mmol)，最後再加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.02 g, 0.02 mmol)，在氮氣系統下加熱至  $100^\circ\text{C}$ 反應 over night，回溫後加入 15 mL 的 3M HCl 在室

溫下攪拌 15 分鐘，利用矽藻土過濾，再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexane (4:1) 純化，得到橘色固體 (87%)，化合物 **4B** 的光譜數據如下： $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  9.82 (s, 1H), 8.23 (d,  $J = 8.00$  Hz, 1H), 8.12 (d,  $J = 7.64$  Hz, 1H), 8.01 (dd,  $J = 7.74, 1.28$  Hz, 1H), 7.80-7.86 (m, 3H), 7.72(dd,  $J = 8.02, 1.76$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J = 3.96$  Hz, 1H), 7.47-7.53(m, 2H), 7.39 (td,  $J = 7.82, 1.20$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 1.36$  Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J = 6.98, 2.72$  Hz, 2H), 7.22 (d,  $J = 4.00$  Hz, 1H), 7.07-7.12(m, 4H), 7.03 (d,  $J = 2.12$  Hz, 1H), 6.95 (dd,  $J = 7.26, 1.80$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J = 8.60, 2.24$  Hz, 1H), 6.74-6.83 (m, 2H), 6.67 (dd,  $J = 7.86, 1.08$  Hz, 1H), 6.16 (dd,  $J = 8.04, 1.32$  Hz, 1H), 6.13 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 4.02 (t,  $J = 6.48$  Hz, 2H), 1.80-1.87 (m, 2H), 1.47-1.54 (m, 2H), 1.35-1.40 (m, 4H), 0.91-0.95 (m, 3H).;  $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.77, 182.27, 159.08, 154.35, 148.70, 148.53, 144.36, 144.19, 143.03, 142.29, 140.52, 139.45, 138.64, 138.21, 137.47, 135.45, 132.97, 132.66, 132.20, 130.69, 129.90, 129.58,128.85, 128.72, 128.52, 128.37, 127.13, 127.02, 126.96, 126.70, 125.51, 124.98, 124.51, 124.20, 123.36, 122.79, 122.64, 122.48, 121.39, 121.25, 120.13, 119.25, 116.38, 115.85, 115.81, 68.74, 68.50, 31.75, 29.39, 25.92, 22.77, 14.20.; HRMS (m/z) (FAB):897.3852 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{NO}_4\text{S}$ :897.3852).



## 化合物 SC-3



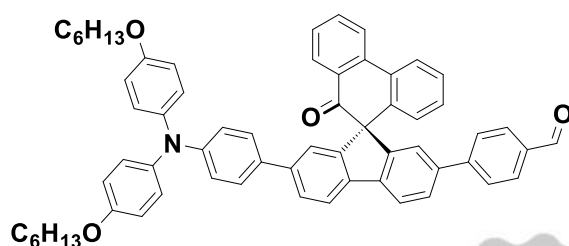
取一 50 mL 雙頸瓶，

將化合物 **4B** (0.9 g, 1.0 mmol) 用 30 mL 的

Chloroform 溶解後，加入 Cyanoacetic acid (0.1 g, 12.0 mmol) 與 Piperidine (0.5 mL, 5.0 mmol)，加熱至迴流溫度反應 6 小時，以飽和氯化銨水溶液中中和，並以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$  (19:1) 純化，得到黑色固體產率約 92.5 %，化合物 **SC-3** 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.47 (d,  $J=8.04$  Hz, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.35 (d,  $J=8.08$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J=8.00$  Hz, 1H), 8.03 (d,  $J=8.00$  Hz, 1H), 7.87-7.94 (m, 4H), 7.65-7.67 (m, 2H), 7.58 (t,  $J=8.02, 1.76$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J=3.96$  Hz, 1H), 7.47-7.53 (m, 2H), 7.39 (td,  $J=7.48$  Hz, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.44 (t,  $J=7.52$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J=8.56$  Hz, 2H), 7.16 (t,  $J=7.36$  Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.91 (dd,  $J=8.72, 4.1$  Hz, 8H), 6.69 (d,  $J=8.44$  Hz, 2H), 6.55 (d,  $J=7.80$  Hz, 1H), 3.90 (t,  $J=6.28$  Hz, 4H), 1.64-1.69 (m, 4H), 1.29-1.39 (m, 12H), 0.85-0.88 (m, 6H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 196.24, 163.90, 155.82, 148.71, 148.63, 148.56, 143.02, 140.65, 140.08, 138.85, 138.73, 138.23, 136.22, 132.42, 131.02, 130.59, 130.06, 129.65,

129.27, 128.95, 128.24, 127.75, 127.52, 127.29, 126.91, 125.60, 125.47, 124.59, 122.67, 122.44, 122.10, 121.53, 119.65, 115.92, 68.58, 68.07, 67.49, 31.46, 29.17, 25.67, 22.54, 14.38.; HRMS (m/z) (FAB):964.3900 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>64</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:964.3910)

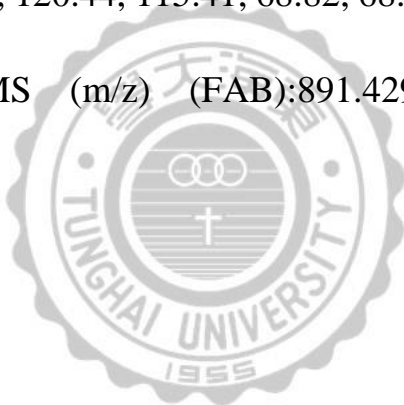
## 化合物 6B



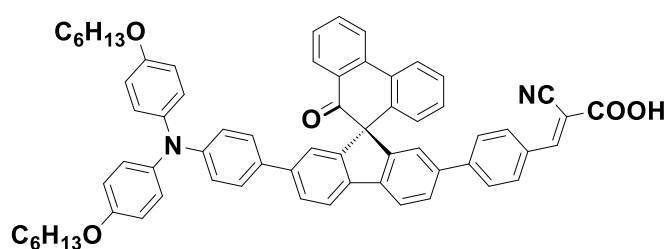
取一 125 mL 三頸瓶，加入化合物 3B (0.87 g, 1.00 mmol)，再加入 Toluene (15 mL)

與 THF (30 mL) 溶解，再加入 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (0.46 g, 2.00 mmol)，Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.02 g, 0.02 mmol)，最後加入 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 15 mL，加熱至 90°C 反應 over night，反應回溫後用矽藻土過濾，再利用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，濃縮後，利用管柱層析法以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (3 : 1) 純化，得到黃色固體 (89.3%)，化合物 6B 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.00 (s, 1H), 8.21 (d, *J* = 8.04 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.14 Hz, 1H), 8.04 (dd, *J* = 7.72, 1.24 Hz, 1H), 7.79-7.90 (m, 5H), 7.71 (dd, *J* = 7.98, 1.52 Hz, 1H), 7.59-7.63 (m, 3H), 7.46-7.50 (m, 1H), 7.38 (td, *J* = 7.80, 1.20 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 1.40 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 1.24 Hz, 1H), 7.10 (td, *J* = 7.44, 0.88 Hz, 1H), 7.01-7.05 (m,

4H), 6.88 (d,  $J = 8.72$  Hz, 2H), 6.79-6.83 (m, 4H), 6.72 (dd,  $J = 7.92, 0.88$  Hz, 1H), 3.92 (t,  $J = 6.52$  Hz, 4H), 1.74-1.81 (m, 4H), 1.43-1.50 (m, 4H), 1.33-1.36 (m, 8H), 0.90-0.93 (m, 6H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):197.04, 191.90, 155.69, 148.60, 148.47, 147.02, 142.36, 141.23, 140.64, 139.23, 139.14, 139.10, 138.26, 135.23, 135.19, 132.34, 130.68, 130.29, 130.07, 129.51, 128.80, 128.59, 128.46, 128.32, 127.96, 127.67, 127.50, 126.94, 127.67, 127.50, 126.94, 126.79, 124.36, 123.91, 123.47, 122.58, 121.29, 121.00, 120.44, 115.41, 68.82, 68.40, 13.73, 29.45, 25.88, 22.74, 14.16.; HRMS (m/z) (FAB):891.4296 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{NO}_4$ :891.4288).



## 化合物 SC-2



SC-2 化合物步驟參

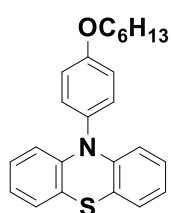
照 SC-1 化合物做法，可

得橘色固體 (94%)，化

合物 SC-2 的光譜數據如下:  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.47 (d,  $J = 8.12$  Hz, 1H), 8.33 (d,  $J = 7.84$  Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.10 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 8.04 (t,  $J = 7.40$  Hz, 3H), 7.88-7.93 (m, 3H), 7.73 (d,  $J = 8.52$  Hz, 2H), 7.66 (dd,  $J = 8.04, 0.96$  Hz, 1H), 7.55 (t,  $J = 7.36$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J$

= 1.00 Hz, 1H), 7.41 (td,  $J = 7.56, 0.88$  Hz, 1H), 7.22 (d,  $J = 8.76$  Hz, 2H), 7.11-7.15 (m, 2H), 6.95 (d,  $J = 8.88$  Hz, 4H), 6.84 (d,  $J = 8.88$  Hz, 4H), 6.69 (d,  $J = 8.68$  Hz, 2H), 6.54 (dd,  $J = 7.88, 0.72$  Hz, 1H), 3.88 (t,  $J = 6.40$  Hz, 4H), 1.63-1.70 (m, 4H), 1.34-1.39 (m, 4H), 1.27-1.29 (m, 8H), 0.84-0.87 (m, 6H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ):195.90, 163.27, 155.29, 153.34, 148.32, 148.25, 148.06, 143.77, 141.70, 140.01, 139.62, 138.68, 138.58, 138.06, 137.75, 135.63, 131.33, 130.55, 130.01, 129.51, 129.14, 128.74, 128.32, 127.77, 127.58, 127.45, 127.07, 127.03, 126.74, 126.35, 124.83, 124.07, 122.90, 121.77, 121.40, 121.19, 119.24, 116.28, 115.40, 68.04, 67.57, 66.99, 30.97, 28.67, 25.18, 22.05, 13.88. ; HRMS (m/z) (FAB):958.4339 ( $M^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5$ :958.4346).

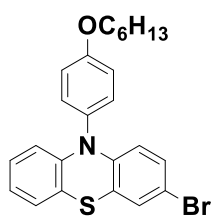
## 化合物 0C



取一個三頸瓶，烤瓶後，反應在氮氣系統下進行，加入 phenothiazine (10.0 g, 50.0 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.1 g, 0.1 mmol)、dppf (0.1 g, 0.1 mmol)，再加入無水 Toluene (40 mL) 攪拌後，再將 dry Toluene 加入抽乾的化合物 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene (15.4 g, 60.0 mmol) 溶於無水 Toluene (20 mL)，以雙頭針引入三頸瓶中，確保反應在氮氣下進行，再加入 sodium *tert*-

butoxide (14.4 g, 0.15mol), 加熱至 90°C 反應 15 小時。反應回溫後用矽藻土過濾, 再利用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層, 再加入硫酸鎂除水, 抽乾。利用管柱層析法, 利用管柱層析法以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (1:7) 純化, 可得到白色固體(84.23%), 化合物 **0C** 的光譜數據如下: <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.29 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H), 6.99 (dd, *J* = 7.42, 1.48 Hz, 2H), 6.85-6.83 (m, 4H), 6.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 6.52 Hz, 2H), 1.81-1.88 (m, 2H), 1.48-1.56 (m, 2H), 1.37-1.41 (m, 4H), 0.92-0.96 (m, 3H).; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):158.87, 144.71, 133.03, 132.23, 126.82, 126.59, 122.23, 119.62, 116.37, 115.65, 68.33, 31.63, 29.28, 25.80, 22.66, 14.10.; HRMS (m/z) (EI):375.1648 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NOS:375.1657).

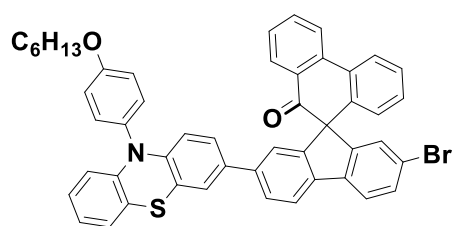
## 化合物 1C



取一 250 mL 雙頸瓶, 加入 **0C** (7.5 g, 20.0 mmol), 加入 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 mL) 溶解後, 將反應溫度降至 -30°C, 並在雙頸瓶上架上滴加漏斗, 取一燒杯加入 NBS (3.6 g, 20.0 mmol), 再加入 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 mL) 溶解後, 加入滴加漏斗中, 使 NBS 溶液緩緩滴入雙頸瓶內, 點 TLC 片追蹤, 反應完畢後加入飽和碳酸氫鈉水溶液中中和, 利用 Ethyl acetate 萃取後收集有機層, 加入

無水硫酸鎂除水，濃縮後乾燥後，利用管柱層析法以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexane (1:7)純化，得到鵝黃色固體 (76.2%)，化合物 **1C** 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  7.33 (d,  $J = 8.64$  Hz, 2H), 7.11(s, 1H), 7.08 (s, 2H), 6.96 (dd,  $J = 7.28, 1.36$  Hz, 1H), 6.89 (dd,  $J = 8.8, 2.16$  Hz, 1H), 6.77-6.86(m, 2H), 6.18 (d,  $J = 7.88$  Hz, 1H), 6.03 (d,  $J = 8.80$  Hz, 1H), 4.03(t,  $J = 6.48$  Hz, 2H), 1.81-1.88(m, 2H), 1.38-1.52 (m, 6H), 0.92-0.96 (m, 3H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):159.02, 144.27, 143.94, 132.61, 131.98, 129.39, 128.64, 127.08, 126.63, 122.51, 121.83, 118.81, 116.80, 116.51, 115.76, 114.16, 68.36, 31.61, 29.25, 25.78, 22.63, 14.07.; HRMS (m/z) (EI):453.0759 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}^{79}\text{BrNOS}$ :453.0762).

### 化合物 3C

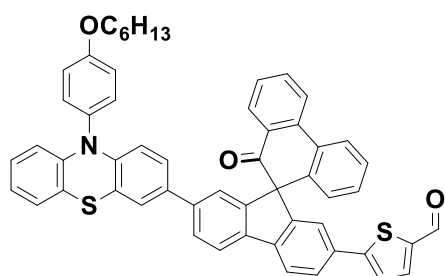


化合物 **3C** 的步驟是參照化合物 **3A**，得到黃色固體 (43.23%)，化合物 **3C** 的光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.20 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $J = 7.68$  Hz, 1H), 8.01 (dd,  $J = 7.72, 1.20$  Hz, 1H), 7.81 (td,  $J = 7.74, 1.40$  Hz, 1H), 7.75 (d,  $J = 8.00, 1\text{H}$ ), 7.65 (d,  $J = 8.12$  Hz, 1H), 7.46-7.53 (m, 3H), 7.38 (td,  $J = 7.76, 1.28$  Hz, 1H), 7.22-7.25 (m, 2H), 7.16 (d,  $J = 1.72$  Hz, 1H), 7.16 (d,  $J = 1.60$  Hz,

1H), 7.07-7.12 (m, 4H), 6.95 (dd,  $J = 7.30, 1.76$  Hz, 1H), 6.74-6.86 (m, 3H), 6.62 (dd,  $J = 7.48, 0.92$  Hz, 1H), 6.17 (d,  $J = 8.18$  Hz, 1H), 6.12 (d,  $J = 8.56$  Hz, 1H), 4.02 (t,  $J = 6.56$ , 2H), 1.80-1.87 (m, 2H), 1.47-1.53 (m, 2H), 1.36-1.40 (m, 4H), 0.92-0.95 (m, 3H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):159.06, 149.55, 148.12, 144.37, 144.11, 140.70, 140.26, 139.39, 138.47, 138.10, 135.39, 134.83, 132.98, 132.19, 131.73, 130.54, 129.75, 129.56, 128.86, 128.68, 128.47, 128.46, 128.15, 127.00, 126.87, 126.69, 125.47, 124.95, 124.40, 123.53, 122.52, 122.45, 121.88, 121.48, 121.04, 120.10, 119.26, 116.56, 115.83, 115.79, 68.52, 68.48, 31.74, 29.38, 25.91, 22.76, 14.19.; HRMS (m/z) (FAB):795.1814 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}^{79}\text{BrNOS}$ :795.1807).

## 化合物 4C



化合物 4C 的步驟是參照化合物 4A，

得到橘色固體 (91.1 %)，化合物 4C 的

光譜數據如下： $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,

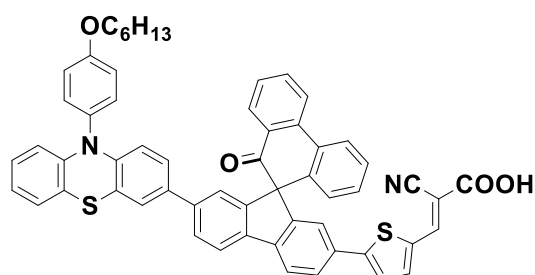
$\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  9.82 (s, 1H), 8.23 (d,  $J = 8.04$  Hz,

1H), 8.13 (d,  $J = 7.28$  Hz, 1H), 8.01 (dd,  $J = 7.74, 1.28$  Hz, 1H), 7.80-7.86

(m, 3H), 7.72(dd,  $J = 8.02, 1.76$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J = 3.96$  Hz, 1H), 7.47-

7.53(m, 2H), 7.39 (td,  $J = 7.82, 1.20$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 1.36$  Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J = 6.98, 2.72$  Hz, 2H), 7.22 (d,  $J = 4.00$  Hz, 1H), 7.07-7.12(m, 4H), 7.03 (d,  $J = 2.12$  Hz, 1H), 6.95 (dd,  $J = 7.26, 1.80$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J = 8.60, 2.24$  Hz, 1H), 6.74-6.83 (m, 2H), 6.67 (dd,  $J = 7.86, 1.08$  Hz, 1H), 6.16 (dd,  $J = 8.04, 1.32$  Hz, 1H), 6.13 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 4.02 (t,  $J = 6.48$  Hz, 2H), 1.80-1.87 (m, 2H), 1.47-1.54 (m, 2H), 1.35-1.40 (m, 4H), 0.91-0.95 (m, 3H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):196.77, 182.27, 159.08, 154.35, 148.70, 148.53, 144.36, 144.19, 143.03, 142.29, 140.52, 139.45, 138.64, 138.21, 137.47, 135.45, 132.97, 132.66, 132.20, 130.69, 129.90, 129.58, 128.85, 128.72, 128.52, 128.37, 127.13, 127.02, 126.96, 126.70, 125.51, 124.98, 124.51, 124.20, 123.36, 122.79, 122.64, 122.48, 121.39, 121.25, 120.13, 119.25, 116.38, 115.85, 115.81, 68.74, 68.50, 31.75, 29.39, 25.92, 22.77, 14.20.; HRMS (m/z) (FAB):827.2525 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{S}_2$ :827.2528).

## 化合物 SC-5

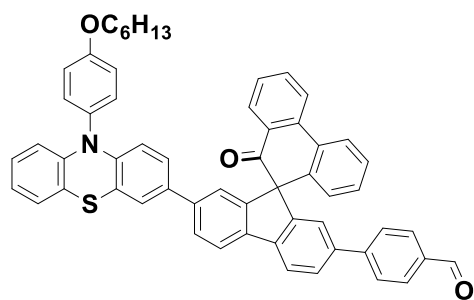


化合物 SC-5 的步驟是參照化合物 SC-1，得到橘色固體 (91.12%)，化合物 SC-5 的光譜數據如



$^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8.47 (d,  $J = 8.16$  Hz, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.34 (d,  $J = 8.12$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 8.39 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 7.90-7.95 (m, 3H), 7.87 (d,  $J = 7.76$  Hz, 1H), 7.64-7.67 (m, 2H), 7.56 (t,  $J = 7.44$  Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.44 (t,  $J = 7.36$  Hz, 1H), 7.27 (d,  $J = 8.72$  Hz, 1H), 7.14-7.17 (m, 3H), 7.12 (s, 1H), 7.10 (d,  $J = 1.84$  Hz, 1H), 7.00 (dd,  $J = 7.40, 1.16$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 7.44$  Hz, 1H), 6.81 (t,  $J = 7.64$  Hz, 1H), 6.54 (d,  $J = 7.72$  Hz, 1H), 6.07 (dd,  $J = 11.52, 8.40$  Hz, 2H), 4.02 (t,  $J = 6.32$  Hz, 1H), 1.71-1.78 (m, 2H), 1.40-1.46 (m, 2H), 1.31-1.34 (m, 4H), 0.97-0.90 (m, 3H).;  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ):197.63, 163.50, 158.44, 152.17, 148.17, 147.99, 143.48, 143.42, 142.44, 141.13, 139.01, 138.88, 138.24, 137.75, 135.71, 134.58, 133.48, 132.03, 131.90, 131.73, 130.13, 129.54, 129.16, 128.77, 128.47, 127.75, 127.24, 127.20, 126.47, 126.88, 126.46, 125.26, 125.15, 125.00, 124.88, 124.09, 122.54, 122.14, 121.94, 121.78, 121.27, 119.29, 118.20, 116.60, 116.45, 115.72, 115.53, 68.11, 67.76, 66.99, 30.98, 28.63, 25.20, 22.06, 13.90.; HRMS (m/z) (FAB):894.2590 ( $\text{M}^+$ ) (calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ :894.2586).

## 化合物 6C



化合物 6C 的步驟是參照化合物

6A，得到黃色固體 (90.7 %)，化合物

6C 的光譜數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.99 (s, 1H), 8.22 (d,  $J = 8.04$

Hz, 1H), 8.12 (d,  $J = 8.12$  Hz, 1H), 8.02 (d,  $J = 7.72$ Hz, 1H), 7.80-7.89 (m,

5H), 7.69(dd,  $J = 8.06, 1.40$  Hz, 1H), 7.60 (d,  $J = 8.24$  Hz, 1H), 7.46-

7.53(m, 2H), 7.38 (td,  $J = 7.66, 1.08$  Hz, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.25 (dd,  $J =$

6.96, 2.00 Hz, 2H), 7.07-7.12 (m, 4H), 7.03 (d,  $J = 2.12$  Hz, 1H), 6.95 (dd,

$J = 7.36, 1.72$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J = 8.62, 2.24$  Hz, 1H), 6.75-6.84 (m,

2H), 6.69 (d,  $J = 9.84$ Hz, 1H), 6.12-6.17 (m, 2H), 4.02 (t,  $J = 6.56$  Hz, 2H),

1.80-1.87 (m, 2H), 1.47-1.55 (m, 2H), 1.37-1.40 (m, 4H), 0.92-0.95 (m,

3H).; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):196.87, 191.83, 158.94, 148.52, 148.42,

146.87, 144.25, 143.99, 142.01, 140.11, 139.54, 139.26, 138.84, 138.12,

135.19, 135.07, 134.75, 132.86, 132.07, 130.55, 130.18, 129.86, 129.41,

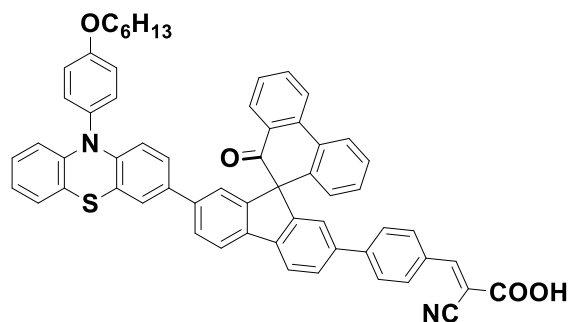
128.70, 128.52, 128.32, 128.27, 127.86, 127.57, 126.88, 125.36, 124.84,

124.29, 123.74, 123.40, 122.42, 122.33, 121.19, 120.98, 119.98, 119.13,

116.44, 115.71, 115.67, 68.65, 68.36, 31.62, 29.26, 25.79, 22.64, 14.07.;

HRMS (m/z) (FAB):821.2960 (M<sup>+</sup>) (calcd for C<sub>50</sub>H<sub>38</sub><sup>79</sup>BrNOS:821.2964).

## 化合物 SC-6



化合物 SC-6 的步驟是參  
照化合物 SC-1，得到黑色固體  
(91.2%)，化合物 SC-6 的光譜  
數據如下：<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,

DMSO-*d*<sub>6</sub>): $\delta$  8.48 (d,  $J = 8.08$  Hz, 1H), 8.34 (d,  $J = 7.88$  Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.11 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 8.04 (dd,  $J = 8.18, 2.28$  Hz, 3H), 7.87-7.95 (m, 3H), 7.71 (d,  $J = 8.36$  Hz, 2H), 7.66 (d,  $J = 8.04$  Hz, 1H), 7.56 (t,  $J = 7.48$  Hz, 1H), 7.41-7.44 (m, 2H), 7.27 (d,  $J = 8.68$  Hz, 1H), 7.12-7.17 (m, 5H), 7.00 (d,  $J = 7.44$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $J = 8.84$  Hz, 1H), 6.79-6.90 (m, 2H), 6.54 (d,  $J = 7.44$  Hz, 1H), 6.07 (t,  $J = 8.92$  Hz, 2H), 4.02 (t,  $J = 6.20$  Hz, 2H), 1.75-1.77 (m, 2H), 1.40-1.45 (m, 2H), 1.30-1.32 (m, 4H), 0.87-0.90 (m, 3H).; <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):193.32, 163.74, 158.92, 153.34, 148.73, 148.68, 144.07, 143.99, 143.84, 141.88, 139.86, 139.31, 138.98, 138.71, 138.25, 136.09, 134.09, 132.54, 132.22, 131.72, 131.18, 130.53, 129.97, 129.64, 129.22, 128.83, 128.26, 128.08, 127.88, 127.71, 127.54, 126.93, 126.90, 125.63, 125.35, 124.60, 124.56, 123.24, 123.00, 122.20, 122.04, 121.92, 119.77, 118.73, 117.07, 116.97, 116.20, 116.00, 68.57, 68.25, 31.47, 29.11, 25.69, 22.55, 14.38.; HRMS (m/z)

(FAB):888.3019 ( $M^+$ ) (calcd for  $C_{60}H_{44}N_2O_4S$ :888.3022).



### 3-3 元件製作流程

#### 3-3-1 FTO 導電玻璃清洗

將裁切好的玻璃(1.5 cm\*2.0 cm) 放入燒杯中，為了不破壞 FTO 導電玻璃表面要避免玻璃的角與玻璃面接觸，然後利用中性清潔劑與水的比例約 1:15 用超音波震盪器震盪 20 分鐘，以除去玻璃上的油質與雜質，再用去離子水洗去中性清潔劑並震盪 20 分鐘兩次，最後利用 95%的乙醇震盪 20 分鐘，以方便去除水，將 FTO 導電玻璃用鑷子夾起，並用 95%乙醇沖掉殘留在玻璃面上的玻璃屑與灰塵，然後用吹風機吹乾玻璃上乙醇，將吹乾的玻璃放入胚養皿後再放入 100°C 烘箱烘烤 10 分鐘確保 FTO 導電玻璃乾燥，冷卻放涼後利用三用電表測試導電面。

#### 3-3-2 FTO 導電玻璃塗上 TiO<sub>2</sub>

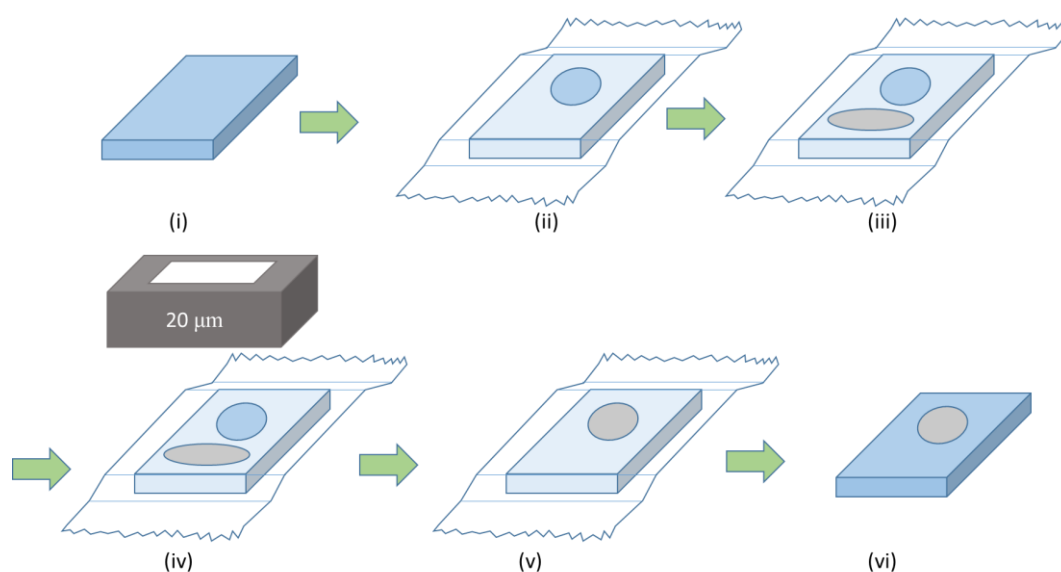


圖 3-2 TiO<sub>2</sub>(T) 製作過程

用 3M 公司的 Scotch Magic 膠帶貼黏兩層，(ii) 中間用直徑 0.6 公分圓形打洞器打洞，將乾燥好的 FTO 導電玻璃用工具吹掉上面的灰塵，再將打洞好的膠帶貼黏在 FTO 導電玻璃的導電面上，黏貼的過程中要確保膠帶與玻璃間緊密貼合以及無氣泡及灰塵，再將購買的 P25-TiO<sub>2</sub> 約半粒米大小塗在玻璃一側(iii)，這層的 TiO<sub>2</sub> 顆粒大小較小，可以增加染料吸附的表面積，作為吸附層使用，這層的(iv) 用 20 μm 刮刀均勻塗覆在導電面上(v)，小心的將膠帶撕掉後放進高溫烘箱鍛燒至 500°C 後，放置烘箱內溫度為室溫後拿出(vi)。如圖 3-3。

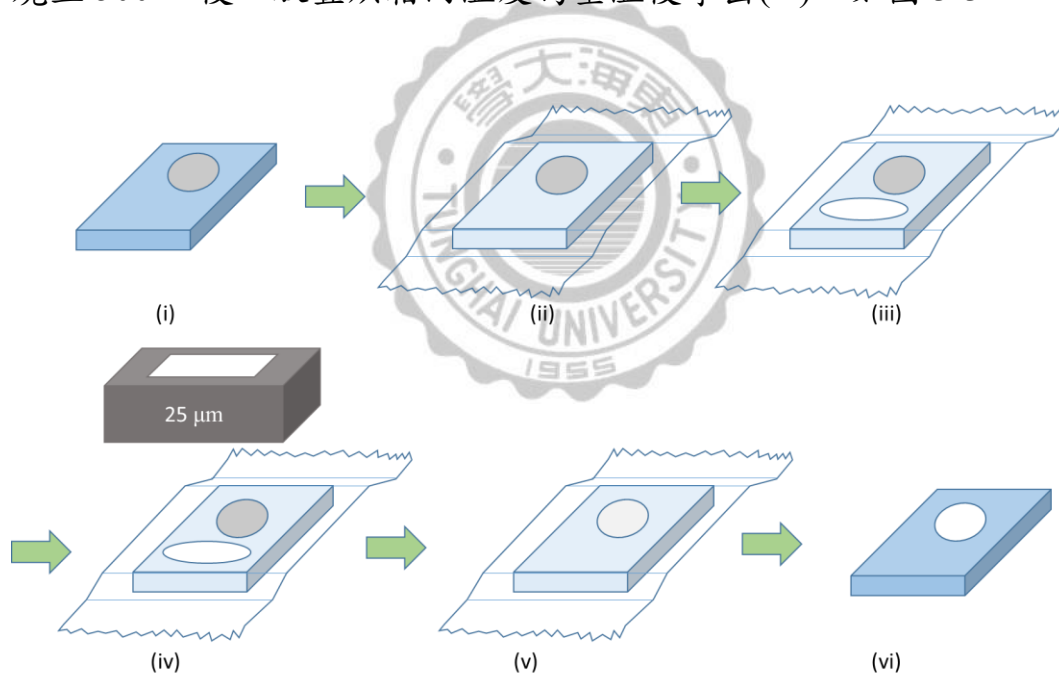


圖 3-3 TiO<sub>2</sub>(R)製作過程流程圖

等溫度回到室溫後，再依相同的方法貼黏膠帶，中間打洞的圓形要在第一層 TiO<sub>2</sub> 圓形上(ii)，(iii)再將實驗室購買的 TiO<sub>2</sub>(反射層)利用 25 μm 刮刀均勻塗覆(iv)，這層 TiO<sub>2</sub> 顆粒半徑較大，主要作為反射層，

相較於吸收層顏色明顯不透光，小心的將膠帶撕掉後再用相同方法鍛燒。

### 3-3-3 對電極的製備

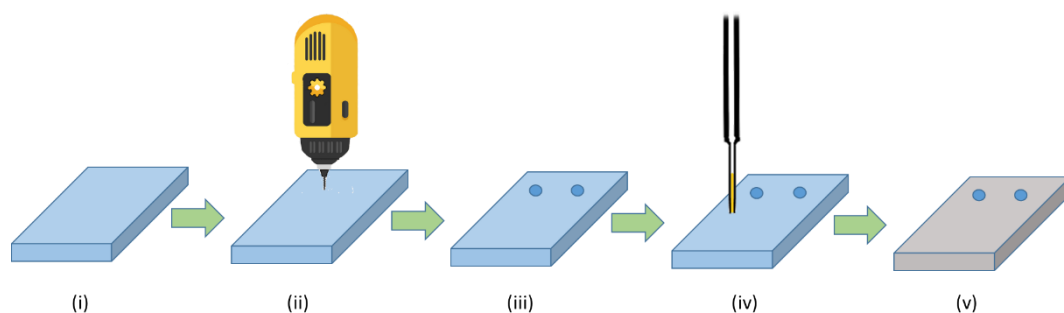


圖 3-4 FTO 導電玻璃塗上 Pt 製作流程圖

先將導電玻璃利用鑽石鑽頭鑽出兩個洞(ii)，再將 FTO 導電玻璃清洗乾淨並烘乾(iii)，回到室溫後，利用滴管的虹吸現象沾取 0.015M 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  乙醇溶液(iv)，再塗在鑽好洞的 FTO 導電玻璃，塗完放進高溫烘箱加熱至  $385^\circ\text{C}$ ，直到烘箱冷卻至室溫後拿出(v)。

### 3-3-4 $\text{TiO}_2$ 吸附染料

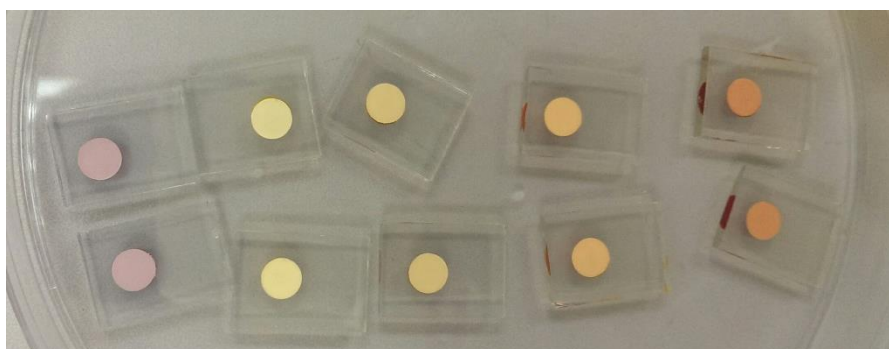


圖 3-5 吸附好染料的  $\text{TiO}_2$  薄膜

將有機染敏化染料溶於所需溶劑中濃度為  $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 。TiO<sub>2</sub> 塗覆的面積為 0.28 cm<sup>2</sup>，將塗覆好 TiO<sub>2</sub> 的導電玻璃朝上放入，浸泡在染料溶液中 12 小時，使有機染敏化染料能有效地吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面，拿出時利用鑷子夾出後，用乙腈 (CH<sub>3</sub>CN) 將吸附在 FTO 導電玻璃上多餘的染料洗去後乾燥。

### 3-3-5 電解液的製備

將 0.5 M Lithium Iodine (LiI)，0.05 M Iodine (I<sub>2</sub>) 及 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine (TBP) 溶在 CH<sub>3</sub>CN 中。

### 3-3-6 染敏化太陽能電池元件組裝

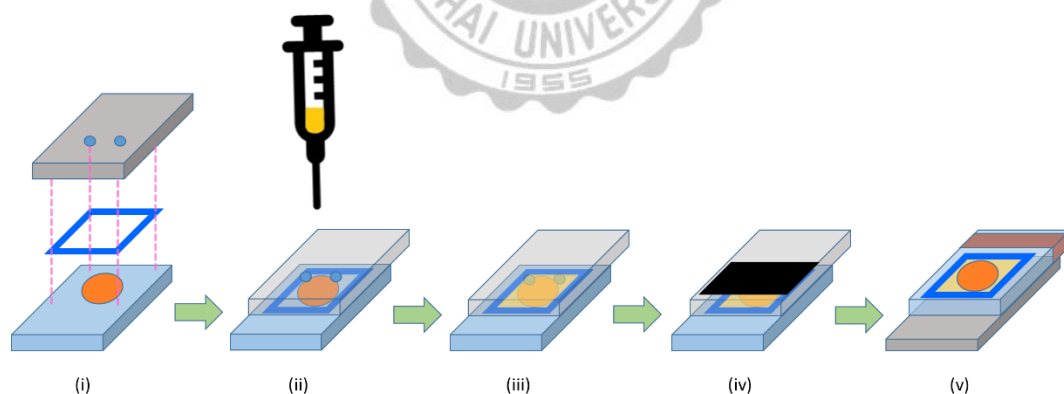


圖 3-6 元件組成流程圖

加熱挖空的長方形熱塑膜將兩片玻璃像三明治一樣黏合(i)，將吸附好染料的 TiO<sub>2</sub> 玻璃與鍍有金屬鉑(Pt)電極的導電玻璃合併，熱縮膜中間不能有氣泡，再由對電極中的小孔注入電解液(ii)，要小心避免漏



出來，以免短路(iii)，之後利用強力膠帶將其封裝好(iv)。光陽極的玻璃上再黏貼一層銅膠幫助導電(v)，就製作完成本實驗室的染敏化太陽能電池元件。



### 3-4 實驗儀器介紹

1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear magnetic resonance spectrum ; NMR) :  
Bruker-AVANCE III 400 型。其化學位移( $\delta$ )單位為 ppm，耦合常數( $J$ )單位為 Hz。溶劑分別使用  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H } \delta = 7.26 \text{ ppm}$  ;  $^{13}\text{C } \delta = 77.16 \text{ ppm}$ )， $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  ( $^1\text{H } \delta = 2.50 \text{ ppm}$  ;  $^{13}\text{C } \delta = 39.52 \text{ ppm}$ )， $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $^1\text{H } \delta = 0 \text{ ppm}$ )為基準。分裂峰表示符號: s 表示單重峰(singlet)，d 表示雙重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，m 表示多重峰(multiplet)。
2. 紫外光-可見光譜儀 : (Ultraviolet & Visible spectrophotometer，簡稱 UV/Vis)。使用 Jasco V-500 型號、Shimadzu UV-1800 之紫外光-可見光光譜儀，溶劑皆選用光譜級溶劑測量，樣品槽長、寬各一公分，高為五公分，材質為石英，量測吸收範圍在 200-900 nm 之間。
3. 循環伏特安培儀(Cyclic voltammetry, CV): 使用 Zahner Zennium 型號之電化學工作站儀器。採用三電極系統，工作電極、輔助電極及鉑電極(工作電極分別使用  $0.3 \mu\text{m}$  及  $0.05 \mu\text{m}$  鋁粉拋光研磨)，以  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.1M) 作為輔助電極，0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate ( $\text{TBAPF}_6$ )為輔助電解質，待測物濃度為  $10^{-3}\text{M}$ ，以除水過的 DCM 為溶劑，並在室溫下利用氮氣除氧後量測氧化還原電位。起始電位為 0 V，最高電位 1.2 V，

掃描速率  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ，靈敏度為  $12 \mu\text{A V}^{-1}$ 。並採用二茂鐵(Ferrocene) 作為內標準來校正氧化還原電位。

4. 質譜儀(Mass spectrometer)：使用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan)型號之質譜儀，以 FAB<sup>+</sup>與 EI 的方式游離化合物，此部分由中研院化學研究所質譜分析中心代測。
5. 管柱色層分析(Column chromatography)：使用 Merck 製造 Kieselgel Si 60 (230~400 mesh)之矽膠，以乾、濕式填充管柱。
6. 太陽能電池元件 *J-V* 曲線測量儀：由模擬太陽光的入射光源儀器 AM 1.5，型號為 Oriel Class AAA Solar Simulator (91160A-1000, Newport)，偵測器 Oriel reference solar cell (91150)，及分光儀 Oriel (74110)。
7. 太陽能電池元件單色光效率量測儀：是由多個部分組成，其中包含光源、Water filter、單光分光儀 (monochromator)、電流計、能量計、power detector，其儀器主要用來測量 IPCE，也就是單色光效率。
8. 電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)：使用 Zahner Zennium 型號之電化學工作站儀器，在黑暗中進行量測。
9. 穩定的室內光源系統：型號為 CMS-PV101，由台灣工業技術研究院設計，光源有：D65 (6500 K，北美天空日光)、TL84 (4100 K，

歐洲商店熒光燈)、CWF (4150 K, 冷白色熒光燈, 商店照明)。符合 SEMI PV80-0218 和 CIE 標準光源的要求。所有光源的強度可調範圍為 0 至 2500 lux, 非均勻性小於 2% (在 20 cm × 20 cm 範圍內), 不穩定性時間小於 2%, 因此, 利用光譜輻射計 (ISM-Lux, Isuzu Optics, Japan) 來校準系統照度, 改變燈源與照度時通過光譜輻射計不斷確認直到其達成穩定狀態的照度值。之後, 我們將 DSSC 裝置放在光譜輻射計的上部位置, 並在各種昏暗光照下, 通過計算機控制的數字源表 (Keithley 2401, USA) 測量  $J-V$  曲線, 遵循 SEMI PV57-1214 的要求。

10. 反應所使用之藥品、溶劑皆購買於 Acros、Aldrich、Merck、Showa、Lancaster、TCI。



## 第四章 結果與討論

### 4-1 SC 系列實驗合成策略與探討

首先先分別合成三種不同的電子予體，利用 Buchwald-Hartwig Reaction 合成出化合物 **0B** 與 **0C**，再利用 NBS 進行溴化反應得到化合物 **1A**、**1B**、**1C**，接著利用 **1B** 利用低溫反應進行硼酯化，得到 **2B**，而 **1A** 與 **1C** 則是進行 Miyaura Borylation Reaction 得到 **2A** 與 **2C**；核心 10'H-spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10' 的部分先利用 Fluorenone，並利用 Zn/ZnCl<sub>2</sub> 進行 Pinacol coupling 得到化合物 **1D**，再使用三氟甲磺酸進行 Pinacol rearrangement 脫水得到化合物 **2D**，最後用溴水進行溴化反應得到化合物 **3D**；接著分別利用 **2A**、**2B**、**2C** 與 **3D** 分別進行 Suzuki reaction，可得到 **3A**、**3B** 與 **3C**，再進行 Stille coupling reaction 接上 thiophene-2-carbaldehyde，得到 **4A**、**4B** 與 **4C**，而另外含有苯環系列的化合物則利用 **3A**、**3B** 與 **3C** 利用 Suzuki reaction 接上 benzaldehyde，可得到 **6A**、**6B** 與 **6C**，最後將這六個含有醛基的化合物 **4A-C** 及 **6A-C**，加入 cyanoacetic acid 進行 Knoevenagel condensation reaction 可以分別得到最終產物 **SC-1~SC-6**。

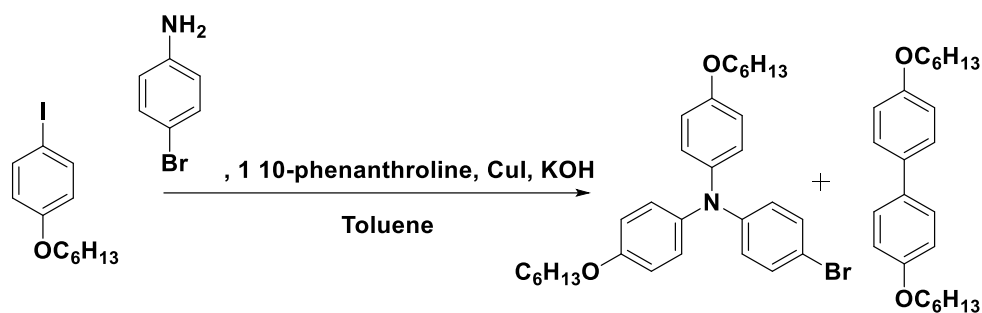


圖4-1 1B合成流程圖

起初 **B** 系列電子予體是利用 Ullmann reaction，如上圖 4-1 合成步驟，雖然此步驟可以一鍋合成出 **1B**，但經過幾次的反應發現此反應的副產物多，而副產物為起始物 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene 自身耦合的結構，我們試圖改變溫度條件、鹼性強度及體積大小、反應濃度以及分批多次加入 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene，但都沒有得到改善，產率皆為 30%左右；再加上 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene 的起始物 4-iodophenol 在價格上較為昂貴，因此改用 Buchwald-Hartwig Reaction，此反應所使用的結構為 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene，此化合物的起始物為 4-bromophenol 相較下較為便宜，雖然此反應過程較為繁瑣，需要除去水氣以及氧氣，並確保整個過程中都在氮氣狀態下，但能夠得到良好的產率，此反應產率約為 90%。雖然利用 Buchwald-Hartwig Reaction 需再進行一步溴化反應才能得到 **1B** 產物，但相較於成本上及產率方面上最後選擇使用後者。

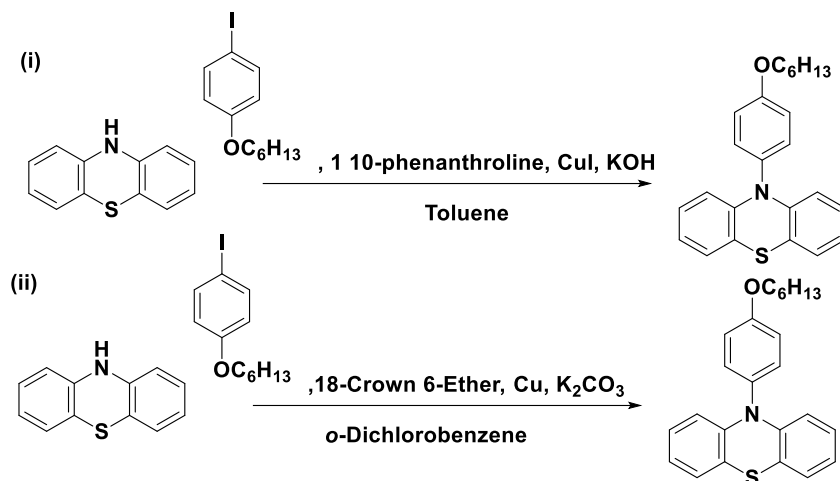


圖4-2 0C合成流程圖

C 系列的電子予體一開始也是利用 Ullmann reaction，如圖 4-2 第一個反應與 B 系列相同，也具有相同的問題存在，並且追蹤反應在 60 個小時後發現 Phenothiazine 並不會完全反應，產率約 29%，推測反應所需的溫度不夠，為了改善此問題，因此利用圖 4-2 第二個反應，利用 *o*-Dichlorobenzene 將反應溫度提升至 180°C，產率有明顯的改善，提升至 63%，但 *o*-Dichlorobenzene 此溶劑不好除去，也因反應溫度太高，使 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene 容易將碘原子除去，使反應不完全。因此也改用 Buchwald-Hartwig Reaction，產率與副產物得以改善。

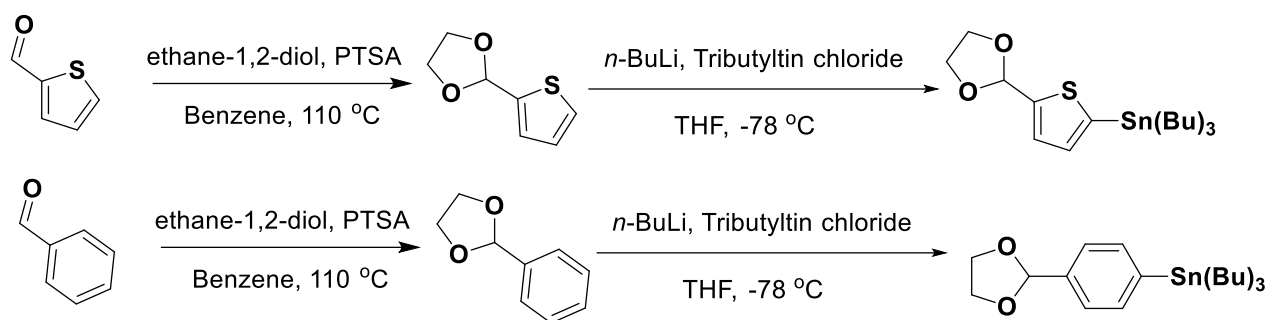


圖4-3 Stille coupling reaction前驅物合成圖

使用 Stille coupling reaction 合成 4A、4B 與 4C，這過程中另一個起始物 (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane 由實驗室所製成的，先將 2-Thiophenecarboxaldehyde 利用 PTSA 做縮醛反應，為了下一步低溫時強鹼不會去攻擊醛基，形成醛類的保護基團，而這一步會利用 dean-stark 將反應所形成的水去除，避免過多逆反應產生，再將回溫完的反應進行減壓蒸餾後，低溫下與 Tributyltin chloride 反應得到 Stille coupling reaction 的前驅物。而在縮醛反應中，一開始溶劑選擇 Toluene，但在反應約 1.5 小時後會有黑色固體產生，隨著反應時間越長固體產生越多，我們判斷這黑色固體是反應過程中生成的乙二醇聚合物，因此我們試著改變溶劑，利用結構與性質較為相同的 Benzene，黑色聚合物有明顯的下降，反應 24 小時後幾乎無黑色固體生成。而在 Phenyl 結構中也有相同的情形產生，但換成 Benzene 作為溶劑的情形下副產物依然沒有明顯的變少，因此我們再利用加熱的方式去製備 Suzuki reaction 前驅物，製備方案如下圖 4-4。



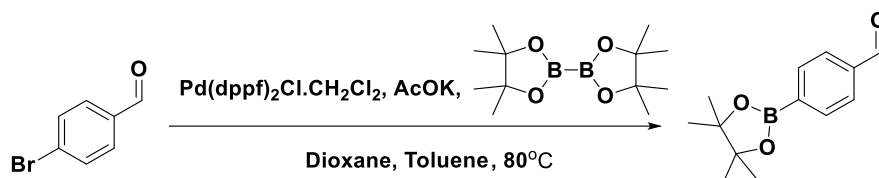


圖4-4 Suzuki reaction合成圖

而在合成 6A、6B 與 6C 的選擇上，利用 Suzuki reaction 進行合成，我們利用 Miyaura borylation reaction 製備硼酯化的 Suzuki reaction 的前驅物，此反應時間約 1.5 小時，反應時機太長或溫度高於  $90^\circ\text{C}$  會使 4-bromobenzaldehyde 自行反應嚴重，生成對扣的情形，此反應速度不但很快速，純化上也很簡單，因此 Phenyl 結構的合成選擇上使用 Suzuki reaction。

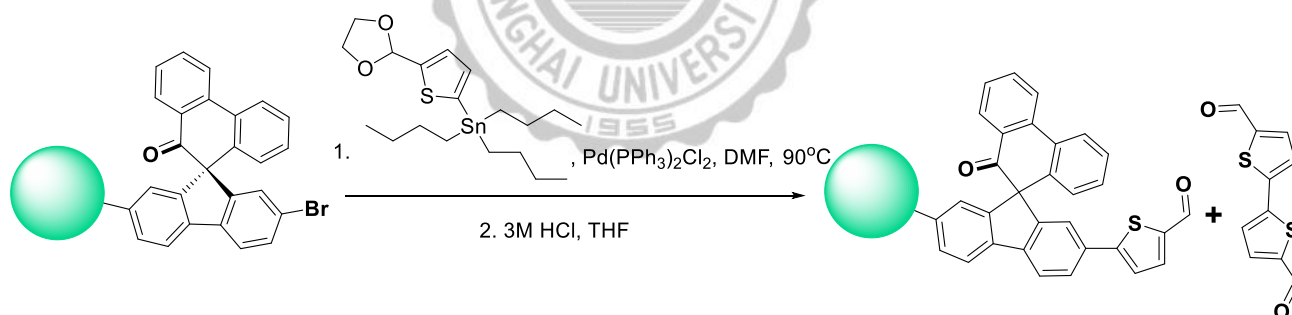


圖 4-5 4A、4B 與 4C Stille coupling reaction 合成圖

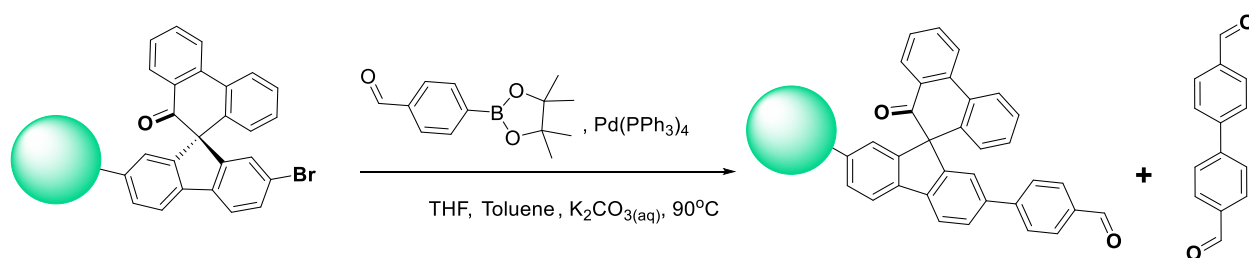


圖4-6 6A、6B與6C Suzuki reaction合成圖

SC系列合成上不論是利用 Stille coupling reaction 或是 Suzuki reaction，所有化合物都在醛的純化上碰到困難，因反應過程中會有前驅物自行對接的副產物產生，而副產物以及產物極性約相同，可用少量的乙酸乙酯可些微分開，但SC系列具有醛的產物對乙酸乙酯溶解性極差，因此無法利用乙酸乙酯進行管柱層析。在Phenyl結構中**6B**與**6C**可利用管柱層析將所有副產物去除，而**6A**只能將大量對扣副產物去除後再利用二氯甲烷與乙酸乙酯以再結晶的方式可除去副產物。而在thiophen結構中，除了**4A**溶解性較差可以利用乙酸乙酯再結晶的方式去除副產物外，其餘兩個**4B**與**4C**則需用二氯甲烷與乙腈在結晶。



## 4-2 SC 系列光物理特性

圖3-1為SC系列的化合物，利用除水的DCM作為溶劑，以濃度為  $3 \times 10^{-5}M$  測量化合物的紫外光-可見光(UV-Vis)吸收光譜，測得其數據，由此觀察各個化合物的光物理性質，比較每個化合物的吸光範圍、位置以及莫耳吸光係數等，將圖譜呈現於圖4-1。

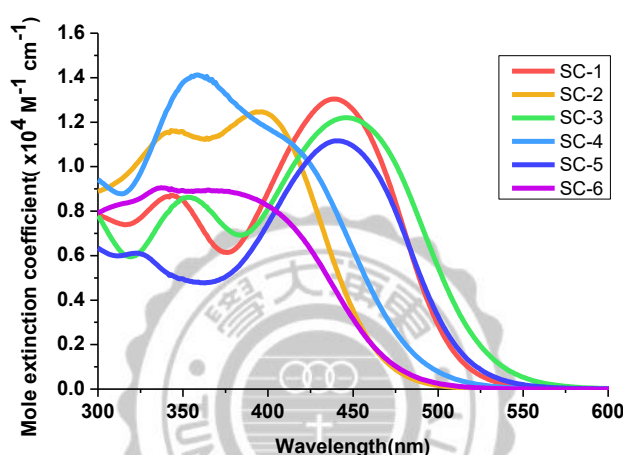


圖4-7 SC系列染料UV-Vis吸收光譜 ( $CH_2Cl_2$ )

由圖4-1，可得知化合物SC-1~6皆存在兩個吸收峰，第一個為低於350 nm的吸收峰，此吸收峰為定域化  $\pi-\pi^*$  的躍遷，第二個吸收峰範圍約在400 - 600 nm的可見光區，此吸收峰為分子內電荷轉移 (Intramolecular Charge Transfer, ICT) 以及非定域化  $\pi-\pi^*$  的躍遷；可由圖中觀察到結構中含Thiophene的化合物SC-1、SC-3及SC-5明顯比具有Phenyl的結構紅位移，因Phenyl共振能比Thiophene小，電子躍遷所需的能量相對較小，導致ICT Band紅位移，藉由後面4-4章節的理論計

算，算出分子間的二面角，探討分子平面性，因Thiophene的二面角相較於Phenyl平面，也是使ICT Band紅位移的原因；而SC-3與SC-4 Donor為Triphenylamine多了兩組給電子基的長碳鏈化合物造成SC-3、4相對於其他電子予體紅移，而Phenothiazine結構含有硫原子是多電子的結構，相對於Triphenylamine給電子性強，並多加了一組長碳鏈，預計SC-5、6應比SC-1、2位移，但在最大波長( $\lambda_{\max}$ )趨勢卻不是如此，因此猜測與染料的能隙有關，以最長波長吸收峰的起始波長( $\lambda_{\text{onset}}$ )則符合此趨勢；電子予體的推電子能力越強，偶極矩也會上升，可由理論計算中得知。

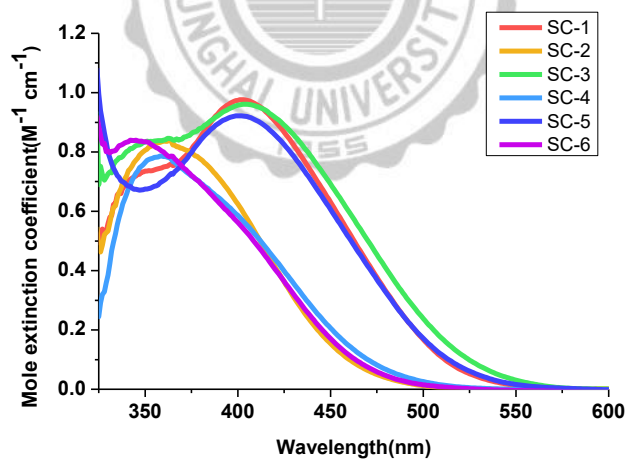


圖4-8 SC系列染料UV-Vis吸收光譜 (TiO<sub>2</sub>薄膜)

圖4-2為染料吸附在TiO<sub>2</sub>薄膜上的吸收光譜，可看出所有染料都明顯比在溶劑中所測得的吸收來的藍位移，主要原因是染料中氰基丙烯酸基團去質子化現象所造成，使染料分子拉電子性質下降。

### 4-3 SC 系列電化學性質

利用循環伏安儀研究SC系列化合物的電化學特性，以除水的DCM作為溶劑，濃度為 $3 \times 10^{-4}$ M測得化合物的氧化半電位( $E_{ox}^{1/2}$ )，接著利用化合物的氧化半電位經計算得到HOMO(最高占據分子軌域)能階，HOMO能階呈現在表3-1，並利用UV曲線中ICT Band 吸收波最高峰的切線，利用公式： $Band\ gap = 1240/\lambda$  (nm)求得 $E_g$ ，而 $E_g$ 為HOMO與LUMO之間的能量差，進而求出LUMO的值，以這些數值畫出能階圖，呈現在圖4-2。

可由圖4-3 a看出主要由Donor端影響氧化還原電位，具有相同的Donor，其氧化半電位幾乎相同，而含有長鏈的染料SC-3~SC-6的氧化半電位比無長鏈的SC-1與SC-2來的低，則代表分子在氧化態下較為穩定，容易釋放出電子。

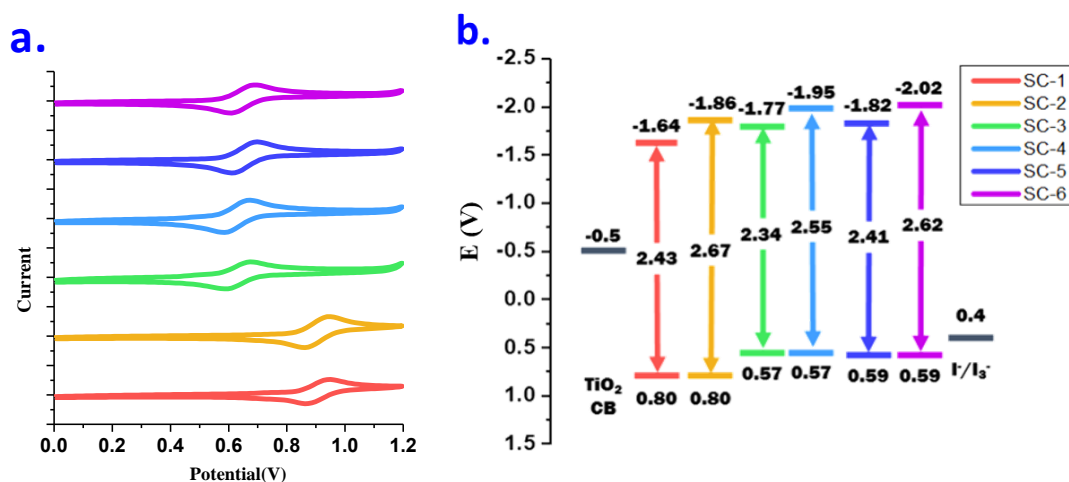


圖4-9 SC系列染料 a. CV圖 b.能階圖

SC系列HOMO能階相較於NHE分別為0.80 V、0.57V 與0.59V，一般而言給電子能力好會導致HOMO值越低，可由電子予體推斷其中趨勢，主要以無長鏈的Triphenylamine SC-1與SC-2最高，而SC-3與SC-4則相反，由圖3-4中可看出所有染料的HOMO都比碘電解液 (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>) 的氧化還原電位 (0.4 V vs. NHE) 來的正，確保電解液可以使氧化的染料再生；而LUMO值受到吸光範圍的影響含有Thiophene的結構因吸收範圍較廣，導致能隙較低，LUMO值也低。由圖4-3中也可看出所有LOMO都比二氧化鈦導帶來的低，表示激發的電子可以有效的注入，有能階圖看出SC系列染料都適合應用在染敏太陽能電池中。

表4-1 SC系列染料光物理性質與電化學性質數據

Dye	$\lambda_{\max}(\epsilon \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})^a$	$E_{\text{OX}}^{1/2}(\text{V})^b$	HOMO (V) <sup>c</sup>	$E_g(\text{eV})^a$	LUMO (V) <sup>d</sup>
SC-1	440 (1.30)	1.02	0.80	2.43	-1.64
SC-2	393 (1.25)	1.02	0.80	2.67	-1.86
SC-3	446 (1.22)	0.78	0.57	2.34	-1.77
SC-4	415 (1.10)	0.78	0.57	2.55	-1.95
SC-5	442 (1.12)	0.81	0.59	2.41	-1.82
SC-6	382 (0.88)	0.81	0.59	2.62	-2.02

<sup>a</sup>以DCM作為溶劑濃度為 $3 \times 10^{-5}$ ， $E_{\text{gap}} = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$ ，其中為 $\lambda_{\text{onset}}$ 吸收光譜中ICT吸收波長的切線，為染料之HOMO和LUMO的能差；<sup>b</sup>以DCM作為溶劑，加入0.1MTBAPF<sub>6</sub>作為電解質，以100 mV/s掃描速率測得，並依ferrocene的氧化電位( $E_{\text{ox}}^{1/2} = +0.5125 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ )校正數據， $E_{\text{ox}}^{1/2}$ 為氧化半電位；<sup>c</sup>方程式HOMO = 4.8 + ( $E_{\text{ox}}^{1/2} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}$ ) - 4.5，來取得HOMO數據，這裡常數4.8代表ferrocene標準物相對於真空下的能階，而4.5則是相對於NEH的差值；<sup>d</sup>方程式LUMO = HOMO -  $E_{\text{gap}}$ 。

## 4-4 理論計算

採用理論計算程式 **Gaussian G16W**，利用 Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT)/B3LYP/6-31G\* 方法計算出模擬出分子的 HOMO 及 LUMO 相對能階大小以及電子分布情形，以及最佳化 MO、TD-DFT 以及二面角皆用此程式計算，所有的分子結構皆是在真空下狀態下模擬出的結果，將計算好的分子軌域再以 **GaussView 06** 讀出。另外計算出 Oscillator strength ( $f$  振子強度)， $f$  值越大，其吸光常數越大， $f$  值的大小可參考做為染敏化太陽能電池材料的基準。

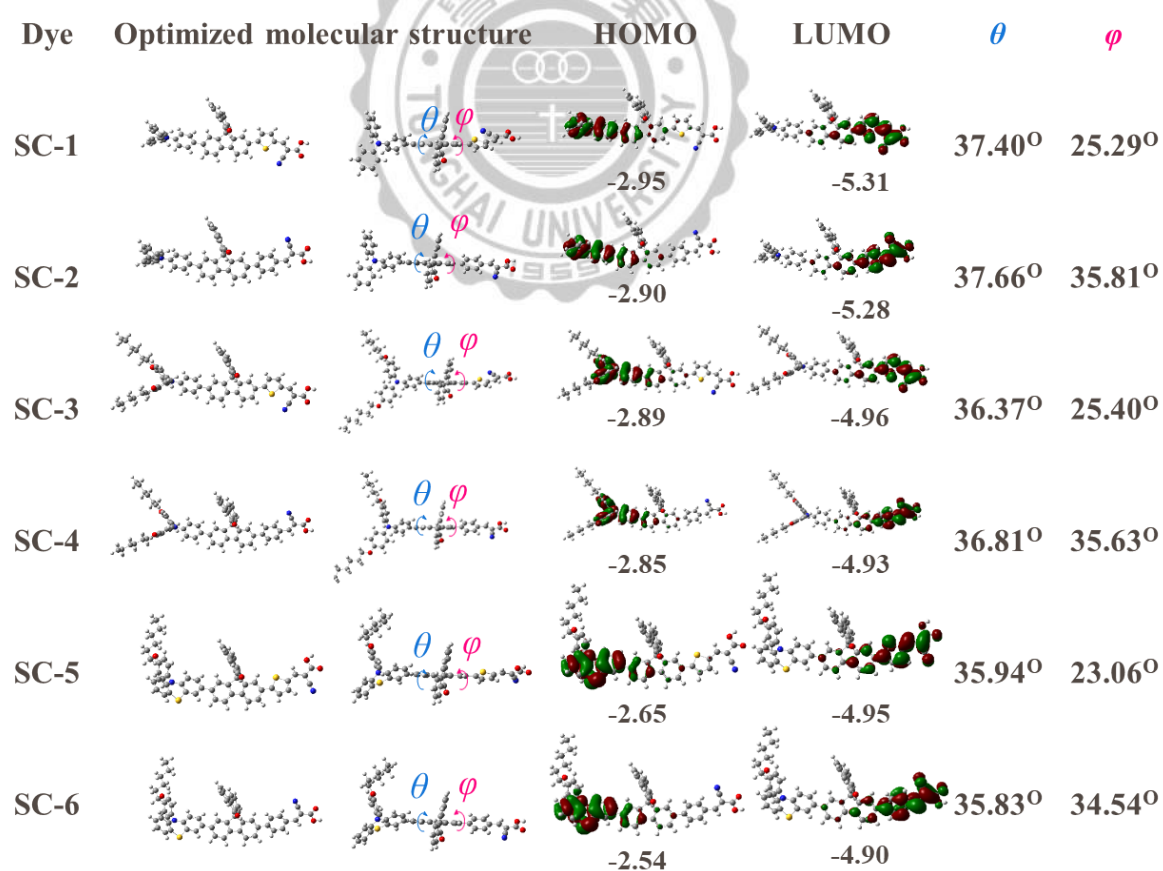


圖4-10 SC系列染料能階圖

由最佳化結構可得知所有SC系列的化合物都較為龐大以及扭曲，對於電荷轉移將會是一大挑戰，而SC系列中含Thiophene與中心結構的二面角結構在約為25°上下，相較於含有Phenyl結構較為平面，對於電荷轉移較為佳。

可由圖4-4可得知電子雲分布，可看出HOMO電子雲分布於電子予體端以及部分的中心結構上，而LUMO則分布於共軛架橋與電子受體上，表示當分子從HOMO激發到LUMO時電荷可以有效的分離。

表4-2 SC系列染料理論計算數值

Dye	state	excitation <sup>a</sup>	$\lambda_{cal}$ eV, nm	$f^b$ B3LYP/631G*	Dipole moment
SC-1	S1	0.70497 (H → L)	2.1455, 577.89	0.2949	10.6582
	S2	0.69881 (H → L+1)	2.6302, 471.39	0.0175	
	S3	0.69230 (H-1 → L)	2.8061, 441.84	1.0842	
SC-2	S1	0.70494 (H → L)	2.1814, 568.36	0.2008	9.0236
	S2	0.69961 (H → L+1)	2.6813, 462.40	0.0197	
	S3	0.69445 (H-1 → L)	2.8968, 428.01	0.8224	
SC-3	S1	0.70596 (H → L)	1.8740, 661.59	0.2294	13.9979
	S2	0.70299 (H → L+1)	2.3853, 519.79	0.0112	
	S3	0.68868 (H-1 → L)	2.7207, 455.71	1.1632	
SC-4	S1	0.70605 (H → L)	1.9605, 632.42	0.1508	11.2988
	S2	0.70309 (H → L+1)	2.5413, 487.89	0.0181	
	S3	0.68958 (H-1 → L)	2.8553, 434.23	0.8680	
SC-5	S1	0.70577 (H → L)	2.0960, 591.52	0.2349	13.9901
	S2	0.69982 (H → L+1)	2.6821, 462.27	0.0279	
	S3	0.69561 (H-1 → L)	2.7934, 443.84	1.0909	
SC-6	S1	0.70549 (H → L)	2.1697, 571.45	0.1672	10.5986
	S2	0.70098 (H → L+1)	2.7202, 455.79	0.0168	
	S3	0.69766 (H-1 → L)	2.8998, 427.56	0.7558	

<sup>a</sup>H=HOMO, L=LUMO; <sup>b</sup>Oscillator strengths.



## 4-5 染敏太陽能電池元件特性

利用鍛燒好的TiO<sub>2</sub>薄膜浸泡在濃度為 $3 \times 10^{-4}$  M的染料溶液中浸泡12小時，並做成元件後量測出IPCE圖以及在太陽光模擬器下以強度為AM1.5的光照射下測得*J-V*圖，並將其元件效率及參數呈現在表4-3。

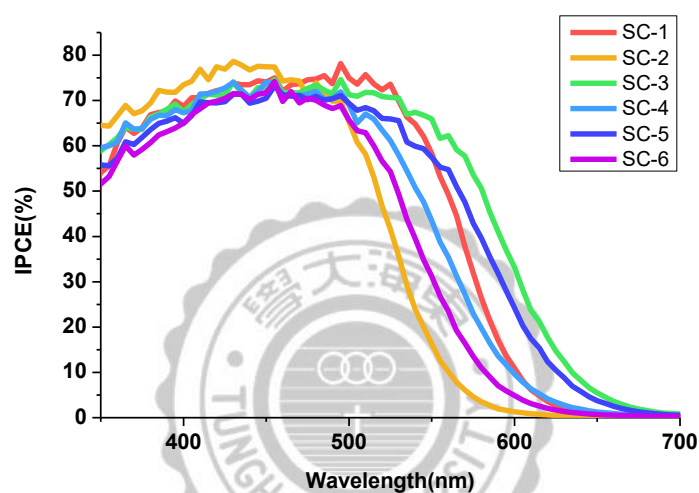


圖4-11 SC系列染料之單色轉換效率(IPCE)

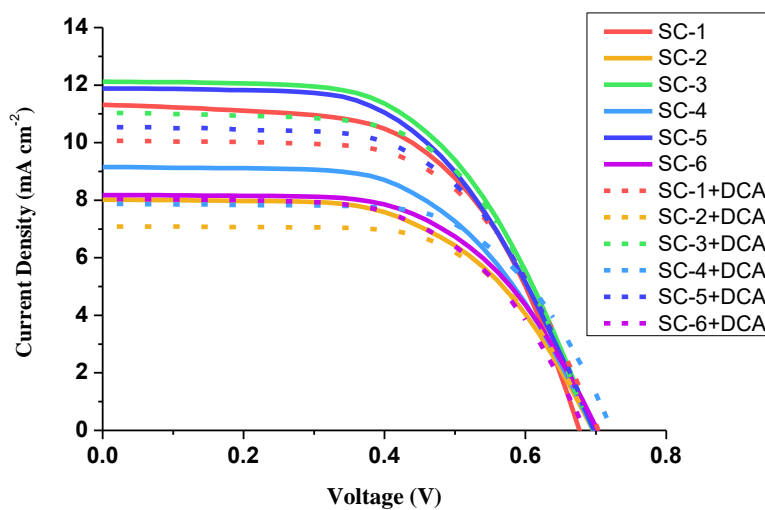


圖4-12 SC系列染料之*J-V* curve

表4-3 SC系列染料光伏性能參數

Dye	DCA (mM)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
SC-1	0	11.30	678	0.58	4.44
	10	10.07	704	0.59	4.21
SC-2	0	8.01	697	0.58	3.22
	10	7.09	695	0.63	3.10
SC-3	0	12.10	697	0.56	4.77
	10	11.00	693	0.60	4.56
SC-4	0	9.15	698	0.57	3.67
	10	7.87	724	0.63	3.58
SC-5	0	11.90	698	0.56	4.60
	10	10.50	699	0.58	4.30
SC-6	0	8.18	703	0.59	3.38
	10	8.05	685	0.58	3.22

由單色轉換效率圖可看到SC系列染料轉換效率約在350~600 nm 之間，最高約70%左右，與UV吸收有相同的吸收模式，含有Thiophene的染料SC-1、SC-3、SC-5吸光的範圍比含Phenyl染料來的廣，導致光捕獲效率高， $J_{sc}$ 相對較高，在相同共軛架橋情形下SC-3與SC-4比其他電子予體吸光廣，因給電子基較多，推電子能力較強，造成 $J_{sc}$  相對高，而SC-1與SC-2則相反。

為了討論染料間堆疊情形加入了10 mM共吸附劑脫氧膽酸(Deoxycholic acid (DCA))，此分子為類固醇的結構，無共軛系統因此不吸收光在元件光電流上無貢獻，並含有羧酸官能基可吸附在TiO<sub>2</sub>薄膜上。此實驗將利用脫氧膽酸龐大的結構介入染料與染料之間，將緊密堆疊的染料扶正，如果堆疊嚴重加入DCA後可以增加 $J_{sc}$ ；若分子間堆疊情形不嚴重，則會與染料競爭吸附在TiO<sub>2</sub>薄膜上的數量；加入了

的脫氧膽酸，可發現SC系列染料的 $J_{sc}$ 皆下降，表示幾乎無堆疊的情況，證明了染料以Spiro結構作為中心，會降低染料堆疊的情形。而影響 $V_{oc}$ 的數值主要跟費米能階有相當大的關係，理論上最大的 $V_{oc}$ 值取決於費米能階與電解質之間的能階差，費米能階的大小與分子的給電子性有關。實驗結果為SC-6為最高，SC-1則反之；另一個原因為Thiophene分子的硫原子會與碘電解液中的碘離子( $I^-/I_3^-$ )產生的非共鍵吸引形成錯合物，將碘離子聚集到TiO<sub>2</sub>表面，造成暗電流嚴重[38]，而長碳鏈可防止此情形發生。可由表4-3得知，具有較多長碳鏈結構的SC-3與SC-4，其 $V_{oc}$ 值幾乎相同，在無長碳鏈的幫助下SC-1與SC-2  $V_{oc}$ 值則相差許多，而SC-5與SC-6  $V_{oc}$ 差值為次之，對於暗電流的部分會在後面章節4-6詳細討論。

在章節2-6文獻回顧中，有些學者發表的染料中具有Spiro構型的染料還是有堆疊的情形產生，雖然加入脫氧膽酸作為共吸附劑後 $J_{sc}$ 下降，但脫氧膽酸結構為橢圓構型，導致染料吸附數量嚴重下降。為了更進一步的觀察堆疊情形，我們加入來自高雄應用大學陳永忠教授所合成的染料添加劑GA4，GA4是具有許多醯胺官能基團的結構，預期可以減少侵占TiO<sub>2</sub>面積較少，避免染料吸附量下降過多，也將濃度更改為1 mM，如圖4-8。

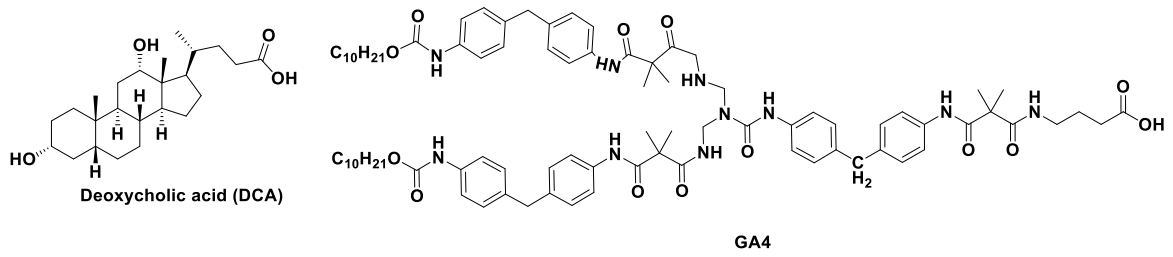


圖4-13 Deoxycholic acid (DCA)與GA4結構

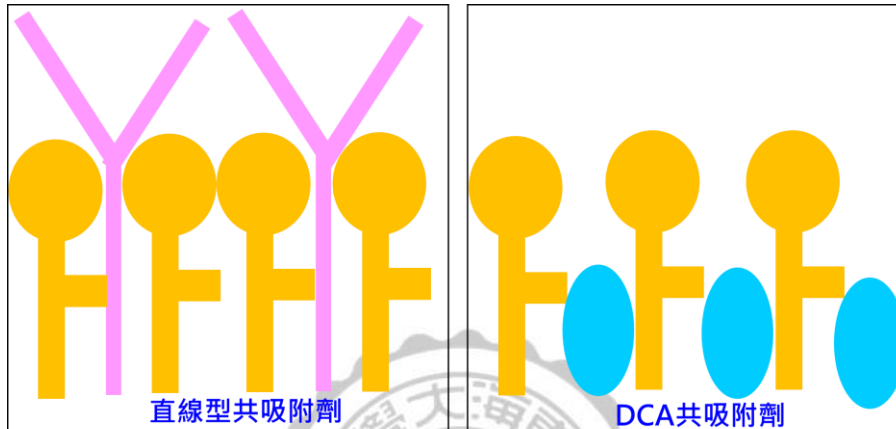


圖4-14 預期共吸附劑與染料排列情形

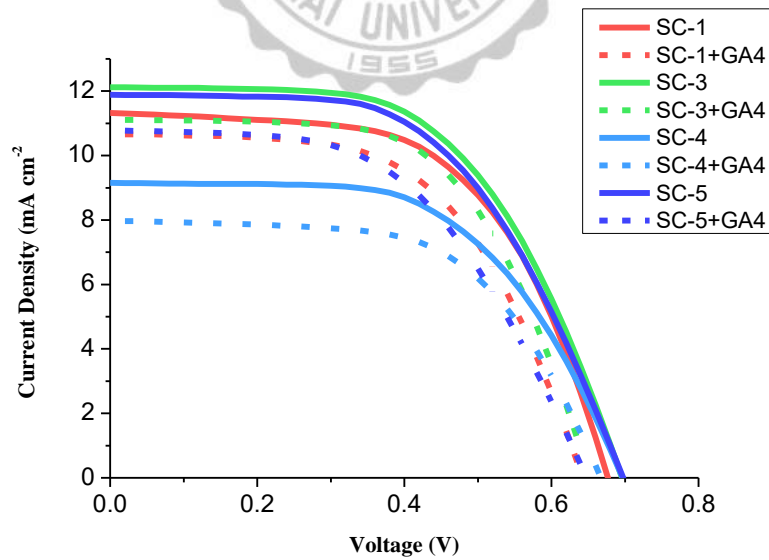


圖4-15 SC系列染料含共吸附劑AG4之J-V curve

表4-4 SC系列染料含共吸附劑AG4之光伏性能參數

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
SC-1	11.30	678	0.58	4.44
SC-1+GA4	10.70	644	0.57	3.90
SC-3	12.10	697	0.56	4.77
SC-3+GA4	11.10	654	0.60	4.32
SC-4	9.15	698	0.57	3.67
SC-4+GA4	7.98	668	0.59	3.16
SC-5	11.90	698	0.56	4.60
SC-5+GA4	10.80	648	0.53	3.68

為了比較共吸附劑構型對染料的影響，利用不同電子予體且共軛架橋為效率較高的Thiophene SC-1、SC-3與SC-5進行實驗，也因共軛架橋為Thiophene的二面角較小，為了討論Phenyl結構的影響利用了效率相對較高SC-4，探討共軛架橋差異對於直線形共吸附劑的影響。由圖4-9得知加了GA4之後不論是含較多長鏈或是無長鏈的電子予體，所有的 $J_{sc}$ 與 $V_{oc}$ 明顯下降，表示SC系列染料幾乎無堆疊的情形，而共軛架橋二面角平面性與否也對於堆疊情形影響不大。

已知染料無堆疊情形，並且利用室內光源進行元件的測試，從許多文獻中已知室內光源的放射光譜與染料的吸收光譜較為匹配，導致在室內光源照射下比在AM1.5照射下效率較高，本實驗以CWF與TL84在2500 lux下進行照射並測量 $J-V$ 圖，因SC系列最高轉換效率波長約在600 nm左右，可由圖4-10得知這兩光源的放射光譜幾乎在500-650 nm左右能量最高，因此利用這兩個光源進行實驗的測試，並作成表格呈現在表4-5。

實驗結果以SC-3效率最高，在CWF燈源2500 lux照射下效率最高達18.09%，而在下TL84燈源2500 lux照射下得到15.05%的效率，所有染料的效率與在AM1.5照射下趨勢相符，共軛架橋為Thiophene的染料比Phenyl效率高，而SC-3與SC-4在相同共軛架橋下都呈現較高的效率。

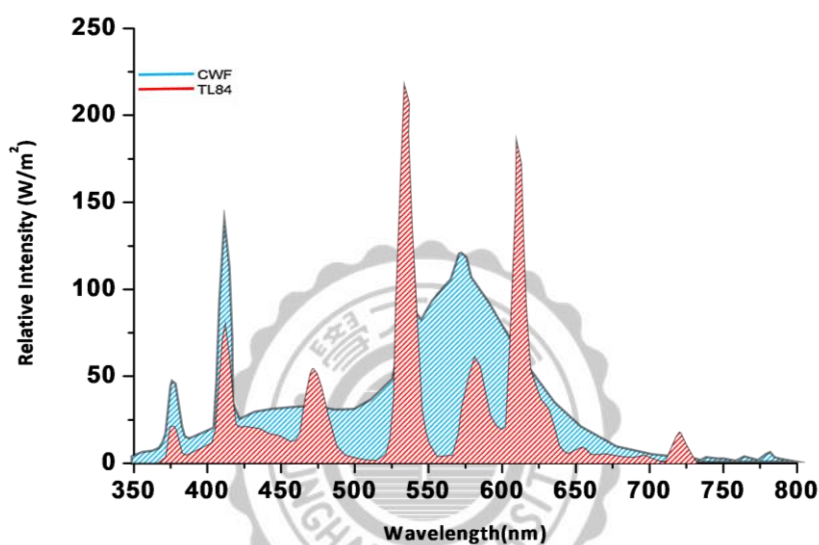


圖4-16 CWF與TL84光源放射圖譜

表4-5 室內光源下SC系列染料的光伏性能參數

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
SC-1 <sup>a</sup>	0.17	590	71.94	15.47
SC-2 <sup>a</sup>	0.08	610	61.76	6.77
SC-3 <sup>a</sup>	0.19	630	68.83	18.09
SC-4 <sup>a</sup>	0.12	590	59.28	9.18
SC-5 <sup>a</sup>	0.18	650	69.83	17.44
SC-6 <sup>a</sup>	0.11	570	60.94	7.99
SC-1 <sup>b</sup>	0.16	581	61.66	12.46
SC-2 <sup>b</sup>	0.09	580	61.18	6.76
SC-3 <sup>b</sup>	0.19	578	63.61	15.05
SC-4 <sup>b</sup>	0.11	551	67.56	8.53
SC-5 <sup>b</sup>	0.17	548	63.14	12.58
SC-6 <sup>b</sup>	0.12	572	54.28	8.07

Concentration of dye is  $3 \times 10^{-4}$  M in DCM<sup>a</sup> under CWF 2500 lux or <sup>b</sup> under TL84 2500 lux.

## 4-6 染料混摻實驗

為了提高效率，將SC系列染料進行混摻，SC系列含有Spiro結構，整體而言非常龐大，也無堆疊的情形，將實驗室發表過的染料CF3[38]進行混摻，利用鍛燒好的TiO<sub>2</sub>薄膜浸泡在濃度為 $3 \times 10^{-4}$  M的CF3 DCM溶液中浸泡4小時，再將TiO<sub>2</sub>薄膜浸泡在濃度為 $3 \times 10^{-4}$  M的染料溶液中8小時，因CF3較平面並且較為直線形，利用染料分子大小不同進行混摻，在相同面積下，加入分子較小的染料會使TiO<sub>2</sub>表面吸附的染料數量達更高，預期增加 $J_{sc}$ 。

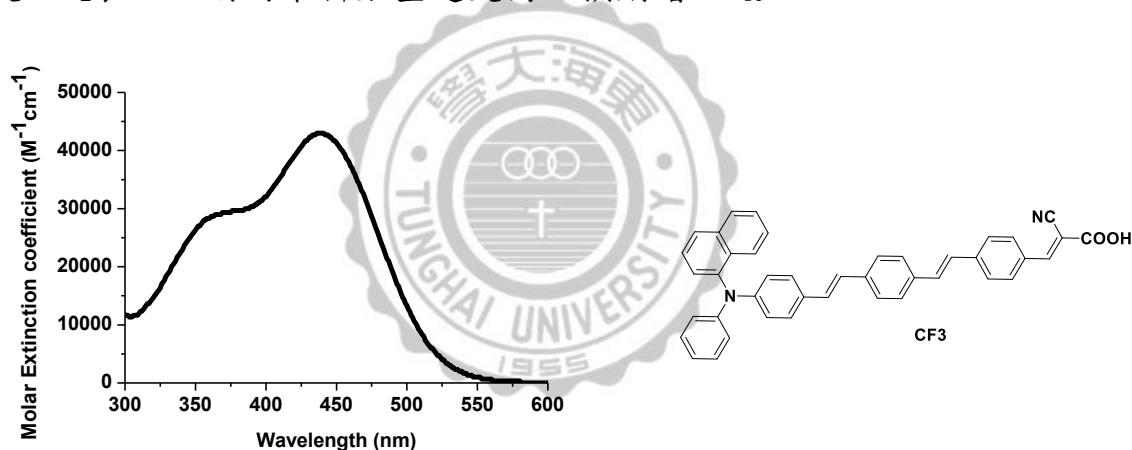


圖4-17 CF3染料結構與吸收光譜圖

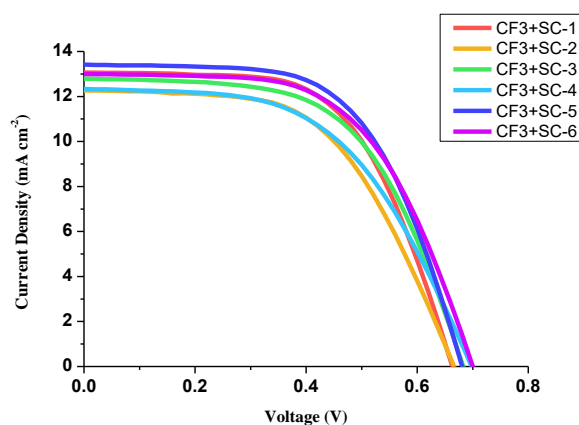


圖4-18 SC系列染料與CF3混摻之 $J-V$  curve

表4-6 SC系列染料與CF3混摻之光伏性能參數

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
CF-3	13.80	695.00	0.67	6.47
CF-3+SC-1	12.80	683.43	0.58	5.04
CF-3+SC-2	12.33	698.70	0.53	4.59
CF-3+SC-3	13.06	663.82	0.60	5.17
CF-3+SC-4	12.26	666.62	0.55	4.52
CF-3+SC-5	13.42	681.69	0.60	5.46
CF-3+SC-6	13.00	700.85	0.57	5.28

可由圖3-11與表4-6得知 $J$ - $V$ 圖與其參數，從中得知與CF3混摻後SC系列染料的 $J_{sc}$ 明顯改善了，效率也比原本單一染料來的好，但對於有意義的混摻則應該會加成雙方的效率，與單獨CF3染料相比電流明顯下降許多，效率也下降許多，因CF3的吸光範圍與SC系列較為相似，吸光光譜約落在300-600 nm之間，並無更高的光捕獲效率，使 $J_{sc}$ 無加成效果，但可以從中觀察到較多長鏈的SC-3與SC-4的 $J_{sc}$ 值相較於SC-5與SC-6低，可能因龐大的體積影響CF3的種植數量，而無長鏈的SC-1與SC-2相對應該更高，但SC-1與SC-2原本的 $J_{sc}$ 本來就不高，因此混摻後並不是最優越的。

而為了試出更好的混摻效果，而SC系列染料吸光範圍約在600 nm，而為了彌補600 nm以後的吸光範圍，我們利用N719進行混摻，據我們所知含有鈦金屬的染料通常吸光範圍較廣，吸光光譜約落在800 nm，利用兩個染料的吸光範圍不同進行有意義的混摻。與CF3手法相同，先在N719溶液中浸泡4小時再浸泡在SC系列染料中8小時，



作成元件後測出效率及參數，呈現在圖4-13與表4-7。

從圖表中得知跟N719混摻後與混摻CF3相同，並無加乘效應的產生，我們估計因為N719染料為球形結構，對於染料的吸附量明顯下降，以至於 $J_{sc}$ 相比下降許多，但可以從中得知，因N719較為龐大，與含長鏈的SC-3與SC-4競爭激烈，導致效率為SC系列下最低，而分子較小的SC-1與SC-2可介入N719染料間的空隙，導致效率相對於其他較高，最高效率達6.27%。

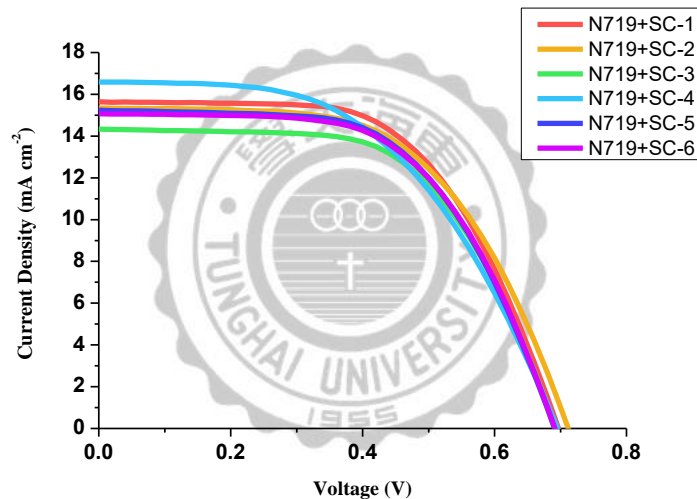


圖4-19 SC系列染料與N719混摻之 $J$ - $V$  curve

表4-7 SC系列染料與N719混摻之光伏性能參數

Dye	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Fill Factor(%)	$\eta$ (%)
N719+SC-1	15.64	698.00	0.58	6.38
N719+SC-2	15.34	713.50	0.57	6.25
N719+SC-3	15.73	699.50	0.56	6.11
N719+SC-4	16.58	696.80	0.51	5.91
N719+SC-5	15.23	692.71	0.58	6.09
N719+SC-6	15.07	693.18	0.58	6.06

## 4-7 電化學阻抗譜 (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS))

為了觀察暗電流，利用 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)在黑暗中並施加偏壓，主要為了探討染敏電池元件中所有介質各介面間電子傳遞的過程，在照光下量測出2-3章節的3個不好的路徑，而在黑暗中進行測量的好處可排除經光激發後染料自身的電子-電洞對產生結合的路徑A以及電子電洞再結合的路徑B，並且施加偏壓可維持TiO<sub>2</sub>上相同的費米能階，在這兩個條件下所量測出來的數據則是單純暗電流路徑C的阻抗。

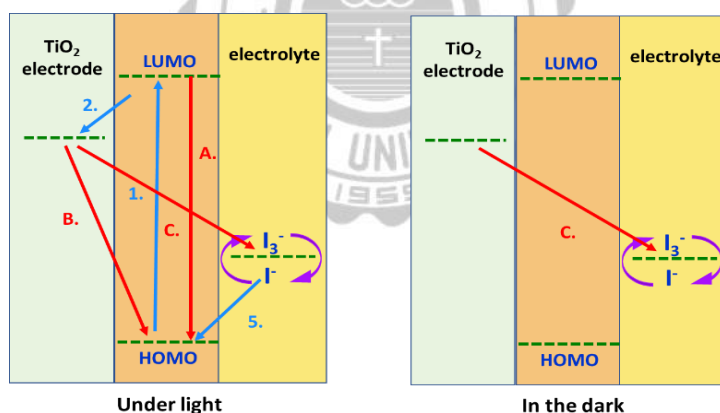


圖4-20 電子傳遞與阻抗示意圖。

圖4-15 Nyquist圖中可以看兩個半圓，第一個是較小的半圓在較高頻範圍，為TiO<sub>2</sub>/Pt對電極之間的阻抗，在電路圖中相對應的電阻為R<sub>CE</sub>，而第二個半圓是較大的半圓在較低頻的範圍，為電解液/染料/TiO<sub>2</sub>之間的阻抗，在電路圖中相對應的電阻為R<sub>RCE</sub>，而R<sub>S</sub>為所有電路

之電阻。因所有元件的TiO<sub>2</sub>與Pt對電極及電解液都相同，所以第一個半圓呈現出相同的大小，因此只比較第二個半圓的部分，由歐姆定律  $R = \frac{V}{I}$  可得知相同的電壓下，當的半徑越大，電阻也越大能通過的電流就越小，表示能夠抑制暗電流的能力就越好，由圖4-16可得知SC-6的半徑最大，SC-1的半徑最小，而其他染料的半徑則差不多，對照於  $V_{oc}$ 則有相同的趨勢，SC-6的  $V_{oc}$ 值高達703，相反的SC-1的  $V_{oc}$ 值只有678。

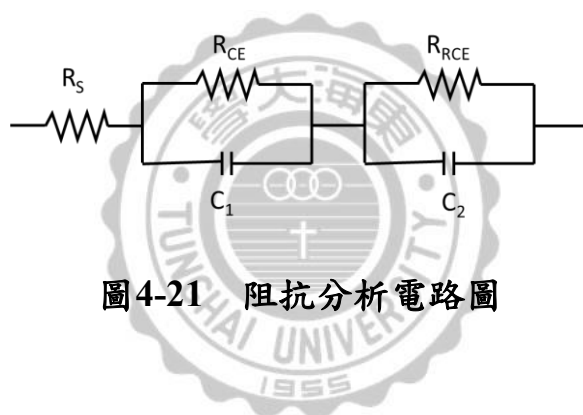


圖4-21 阻抗分析電路圖

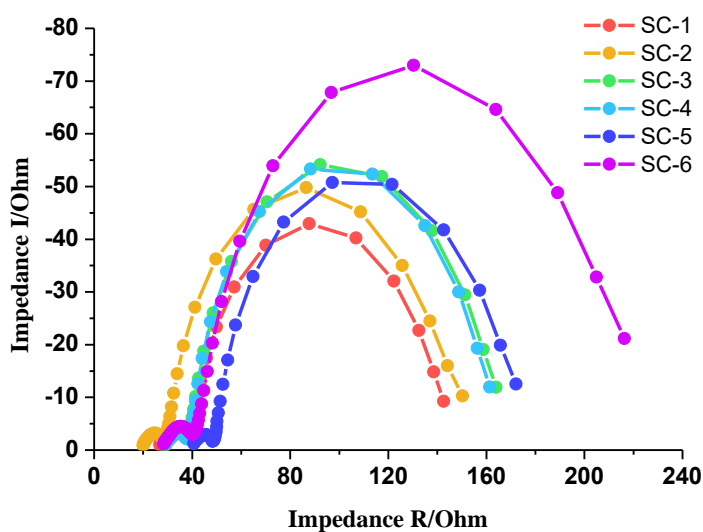


圖4-22 SC系列染料阻抗分析圖

圖 4-17 為 Bode 圖可得知電子壽命 ( $\tau_n$ )，由圖中可看到從低頻到高频有兩個波峰，在電路圖中可對應到  $R_{RCE}$  與  $R_{CE}$ ，而電子壽命主要與  $TiO_2$  薄膜上的電荷重組率(charge recombination)有關，電子壽命由公式  $\tau_n = \frac{1}{2\pi f}$  換算，當頻率越小則電子壽命就越長，可由圖中得知 SC-6 為最大電子壽命相反的 SC-1 則最小，也呼應了  $V_{oc}$ 。

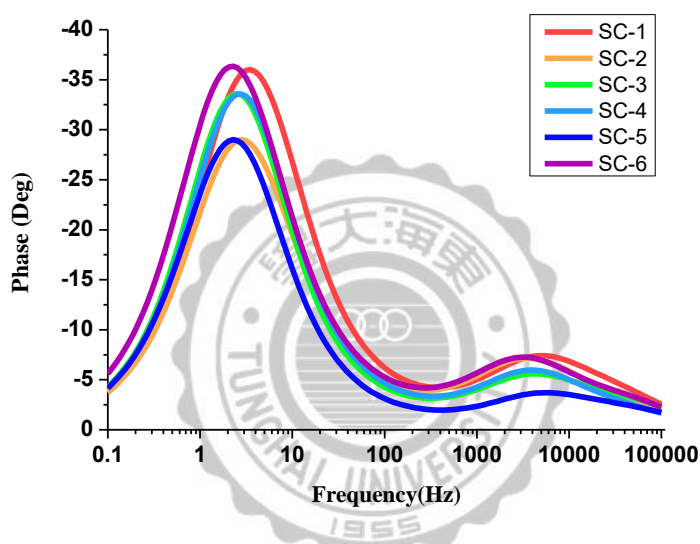


圖 4-23 SC 系列染料 bode 圖

## 第五章 結論

SC系列的6個染料在UV-vis吸收光譜實驗中發現共軛架橋為Thiophene的染料分子因其共振能小，染料的能隙也小，具有紅移的情形，光捕獲效率也高，在IPCE可發現，光轉換效率以含Thiophene的染料波長較為廣，導致 $J_{sc}$ 較高，而電子予體加入較多長鏈給電子能力較好，造成電子密度上升，使HOMO值也下降，Dipole moment比相同共軛架橋情形下來的大，導致紅位移的情形，光轉換效率波長也較為廣，使SC-3有最大的 $J_{sc}$ 值，高達 $12.10 \text{ mA/cm}^2$ 。

影響 $V_{oc}$ 值主要因素為 $\text{TiO}_2$ 上的費米能階以及暗電流的影響，而電子結構的極性大小會早成費米能階的高低有關，費米能階相對較高與電解液氧化還原電位的驅動勢小，導致 $V_{oc}$ 下降，而硫原子與碘離子的作用力造成碘離子聚集於 $\text{TiO}_2$ 表面造成暗電流情形嚴重，使 $V_{oc}$ 下降，而長鏈能夠像雨傘保護 $\text{TiO}_2$ 表面防止電解液靠近，使SC-3與SC-4  $V_{oc}$ 值差距最小。利用EIS測量出暗電流最嚴重的為無長鏈且含Thiophene共軛架橋的SC-1，並具有最高的LUMO值；而 $V_{oc}$ 最高的為電子予體含一個長鏈的Phenothiazine，共軛架橋為Phenyl的SC-6，並具有最低的LUMO值。

利用了DCA與GA4作為共吸附劑來觀察SC系列染料堆疊的情形，

發現 $J_{sc}$ 明顯的下降，表示SC系列染料並無堆疊的情形產生。

為了提升效率將CF3和N719染料與SC系列染料進行混摻，CF3因吸光範圍與SC系列染料吸光範圍相近，而無加成效果；N719染料則是染料結構太龐大，降低染料的吸附量，也無加成效果產生，而相對SC系列染料而言效率皆有明顯改善。

在AM1.5與室內光照射下，都以吸光能力較好，抑制暗電流能力較佳，的SC-3最高，在AM1.5照射下，具有4.77%，而在CWF光源與TL84光源強度為2500 lux照射下效率高達18.09%以及15.05%。



## 參考文獻

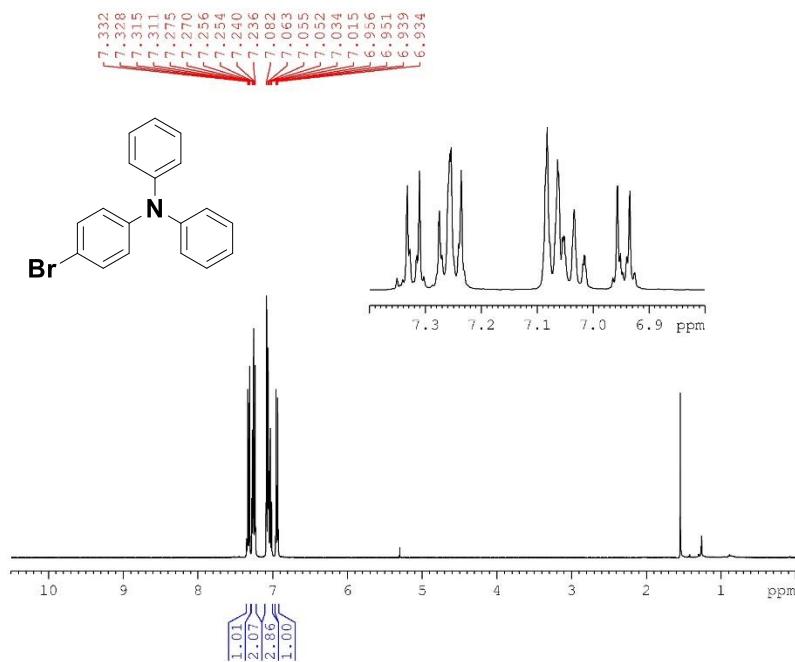
- [1] [https://www.cwb.gov.tw/V7/climate/climate\\_info/climate\\_change/change\\_1.html](https://www.cwb.gov.tw/V7/climate/climate_info/climate_change/change_1.html)
- [2] Renewables 2018 global status report - REN21
- [3] Becquerel, A. E. *Comptes Rendus*, **1839**, 9, 561-567.
- [4] Fritts, C. E., *Am J Sci*, **1883**, 26, 465-472.
- [5] Chapin, D. M.; Fuller C. S.; Pearson, G. L., *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676.
- [6] Carlson, D. E.; Wronski, C. R.; *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 28, 671.
- [7] Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F.; *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 1991.
- [8] Li, C. T.; Wu, F. L.; Liang, C. J.; Ho, K. C.; Lin, J. T., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 7586-7594.
- [9] <https://kknews.cc/zh-hk/science/mopbvn9.html>
- [10] Putseiko, E. K.; Terenin, A. N., *Zhur. Fiz. Khim.*, **1949**, 23, 676.
- [11] Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, 261, 402.
- [12] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [13] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382-6390.
- [14] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 3.
- [15] Nazeeruddin, M. K.; Angelis, F. D.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835.
- [16] Nazeeruddin, M. K.; Splivallo, R.; Liska P.; Comte, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2003**, 12, 1456-1457.
- [17] Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
- [18] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 18, 1705-1706.
- [19] Chiba, Y.; Islam A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 638.
- [20] Zhang, M.; Wang, Y.; Xu, M., Ma, W.; Li, R.; Wang P. *Energy*

- Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2944-2949.
- [21] Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawab. J.I.; Hanaya, M., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 15894-15897.
- [22] <https://reurl.cc/aZV84>
- [23] Cao, Y.; Liu, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Gratzel, M., *Joule*, **2018**, *2*, 1108–1117.
- [24] Zhai, P.; Lee, Hyeonseok; Huang, Y. T.; Wei, T. C.; Feng, S. P., *Journal of Power Sources*, **2016**, *329*, 502-509.
- [25] Tingare, Y. S.; Vinh, N. S.; Chou, H. H.; Liu, Y. C.; Long, Y. S.; Wu, T. C.; Wei, T. C.; Yeh, C. Y., *Adv. Energy Mater.* **2017**, 1700032.
- [26] Shamey, R.; Zubair, M.; Cheema, H., *Vision Research*, **2015**, *113*, 22-32.
- [27] Yu, Q. Y.; Liao, J. Y.; Zhou, S. M.; Shen, Y.; Liu, J. M.; Kuang, D. B.; Su, C. Y., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22002-22008.
- [28] Wu, Y.; Zhu, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2039-2058.
- [29] Eom, Y. K.; Hong, J. Y.; Kim, J.; Kim, H. K., *Dyes and Pigments*, **2017**, *136*, 496-504.
- [30] Hart, A. S.; Chandra Bikram, K. C.; Subbaiyan, N. K.; Karr, P. A.; D'Souza, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 5813-5820.
- [31] Ren, Y.; Sun, D.; Cao, Y.; Tsao, H. N.; Yuan, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Wang, P.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2405-2408.
- [32] Yang, J.; Ganesan, P.; Teuscher, J.; Moehl, T.; Kim, Y. J.; Yi, C.; Comte, P.; Pei, K.; Holcombe, T. W.; Nazeeruddin, M. K.; Hua, J.; Zakeeruddin, S. M.; Tian, H.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5722–5730.
- [33] Shen, P.; Tang, Y.; Jiang, S.; Huajie. C.; Zheng, X.; Wang, X.; Zhao, B.; Tan, S., *Organic Electronics*, **2011**, *12*, 125-135.
- [34] Cho, N.; Choi, H.; Kim, D.; Song, K.; Kang, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J., *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 6236-6243.
- [35] Xu, M.; Hu, X.; Zhang, Y.; Bao, X.; Pang, A.; Fang, J. K., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*(5), 2200–2207.
- [36] Chao, W. S.; Liao, K. H.; Chen, C. T.; Huang, W. K.; Lan, C. M.; Diao, E. W., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4884-4886.
- [37] Chen, Y. C. ; Huang, S. K.; Li, S. S.; Tsai, Y. Y.; Chen, C. P.; Chen, C. W.; Chang, Y. J., *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 3225 - 3233.
- [38] Huang, R. Y.; Chiu, Y. H.; Chang, Y. H.; Chen, K. Y.; Huang, P. T.; Chiang, T. H.; Chang, Y. J., *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 8016-8025.





20181217-ru-551



```

NAME      20181217-ru-551
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20181217
Time     18.09
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO D3
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        0
SWH       8012.820 Hz
FIDRES   0.244532 Hz
AQ        2.047721 sec
RG        205.92
DW        62.400 usec
DE        16.68 usec
TE        295.3 K
D1        2.0000000 sec
TD0       1
  
```

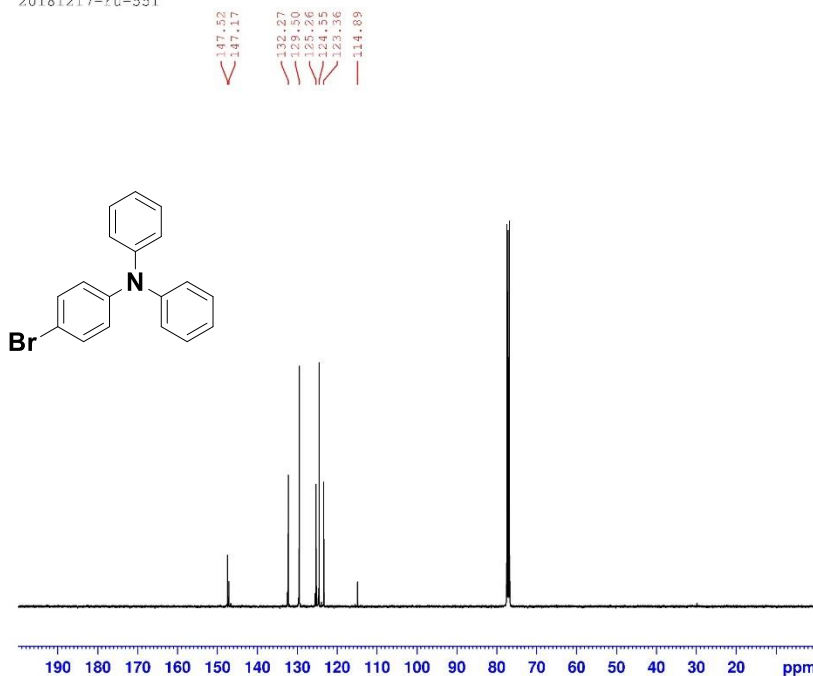
===== CHANNEL f1 =====

```

SFO1     400.1324008 MHz
NUC1     1H
P1       13.00 usec
SI       16384
SF       400.1300094 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

附圖 1 化合物 1A 1H 光譜圖

20181217-ru-551



```

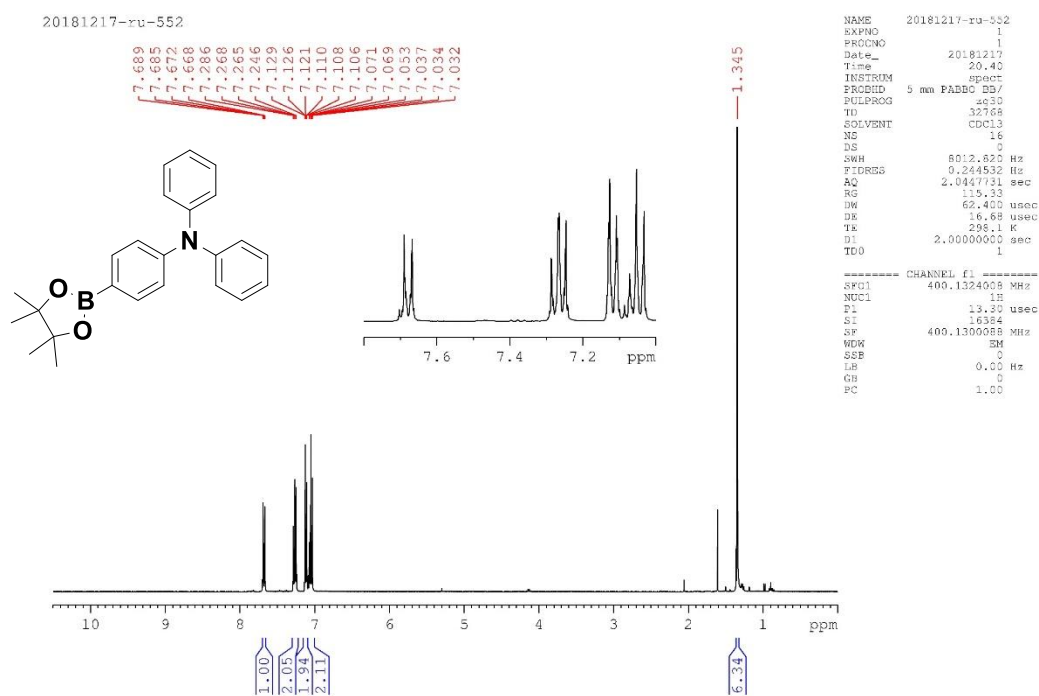
NAME      20181217-ru-551
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20181217
Time     20.27
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO D3
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        3000
DS        0
SWH       24038.461 Hz
FIDRES   0.733596 Hz
AQ        0.6816244 sec
RG        205.92
DW        20.800 usec
DE        6.50 usec
TE        299.2 K
D1        2.0000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0       1
  
```

===== CHANNEL f1 =====

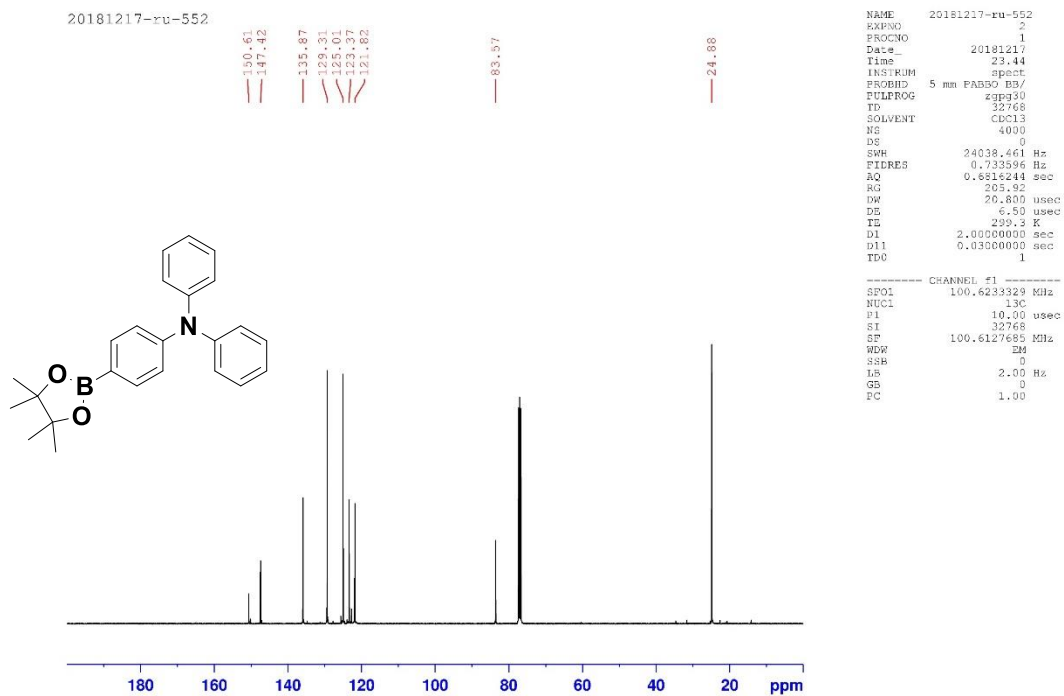
```

SFO1     100.6233329 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
SI       32768
SF       100.6127560 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       2.00 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

附圖 2 化合物 1A <sup>13</sup>C 光譜圖

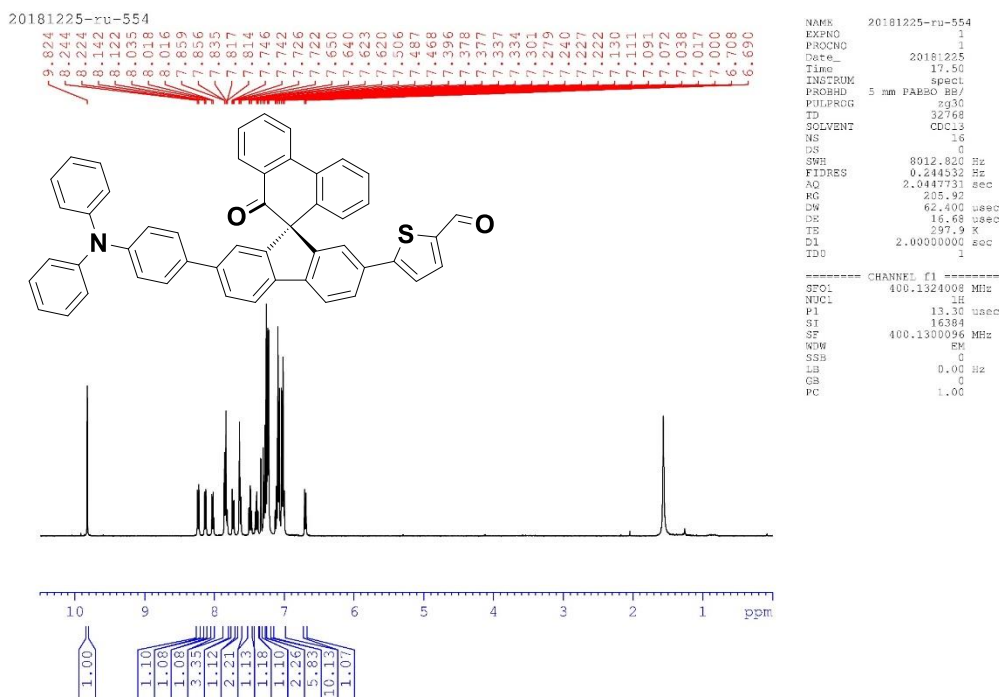


附圖 3 化合物 2A <sup>1</sup>H 光譜圖

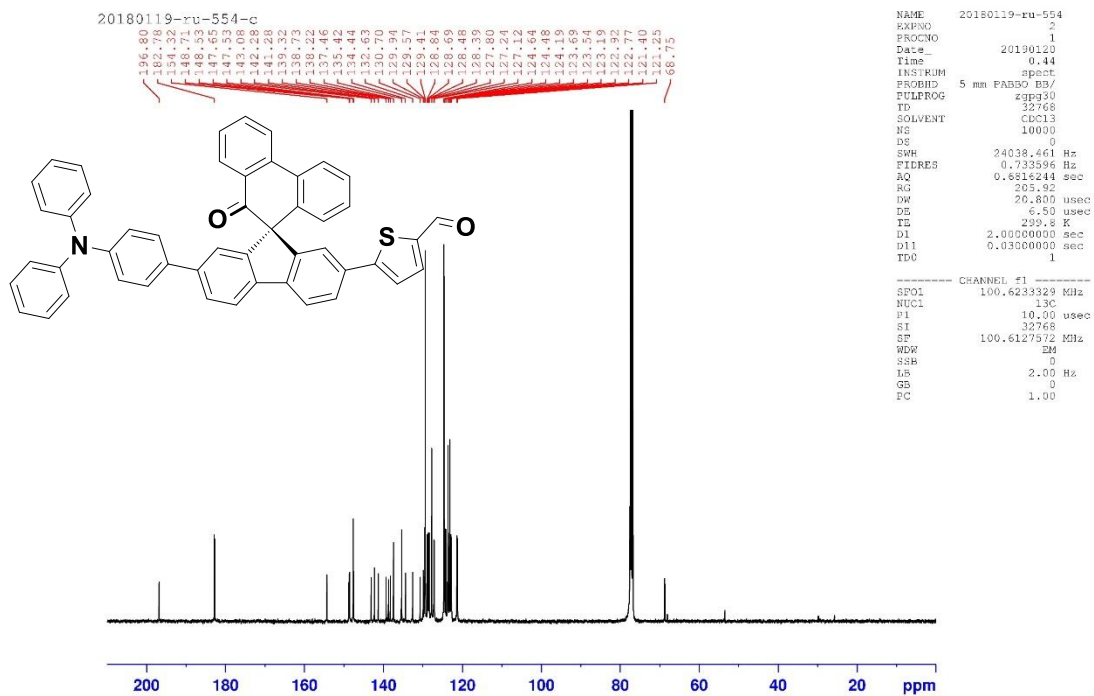


附圖 4 化合物 2A <sup>13</sup>C 光譜圖





附圖 7 化合物 4A  $^1\text{H}$  光譜圖



附圖 8 化合物 4A  $^{13}\text{C}$  光譜圖

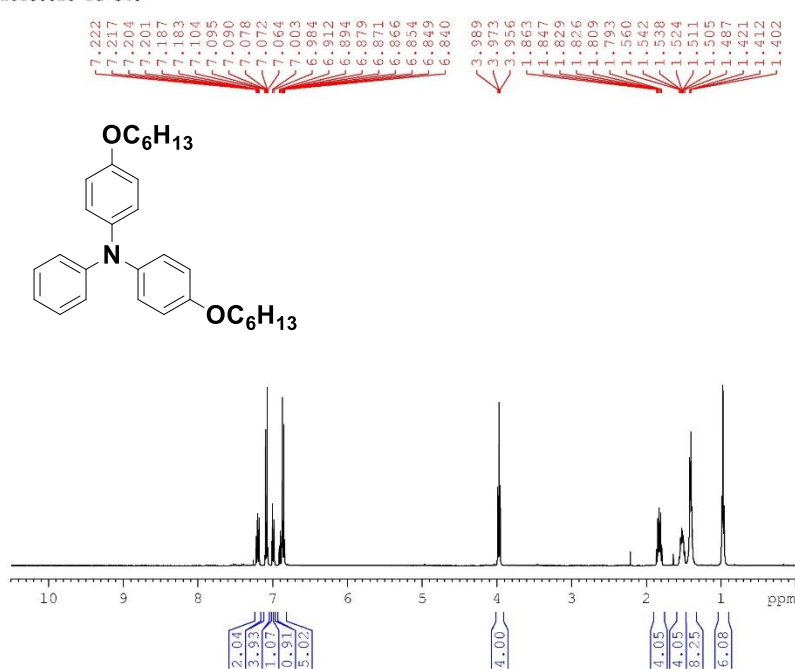








20180820-ru-540



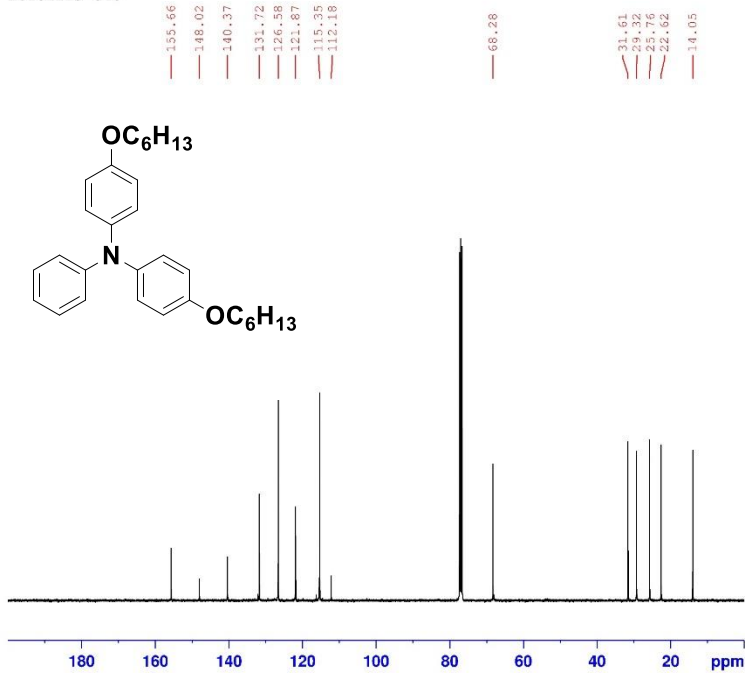
```

NAME      20180820-ru-540
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20180820
Time     18.29
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO DD7
PULPROG  zgpg30
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       0
SWH      8012.820 Hz
FIDRES   0.244532 Hz
AQ       2.0447731 sec
RG       15.89
DW       62.400 usec
DE       16.69 usec
TE       295.4 K
D1       2.0000000 sec
TD0      1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1     400.1324008 MHz
NUC1     13C
P1       13.29 usec
SI       16384
SF       400.1300056 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

附圖 15 化合物 0B <sup>1</sup>H 光譜圖

20181219-540

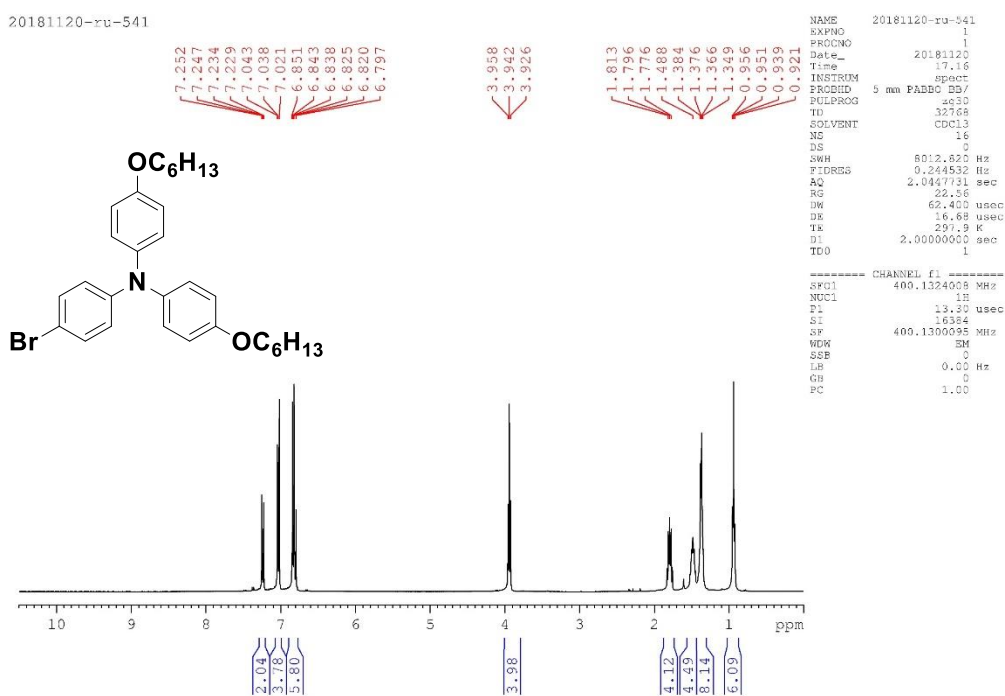


```

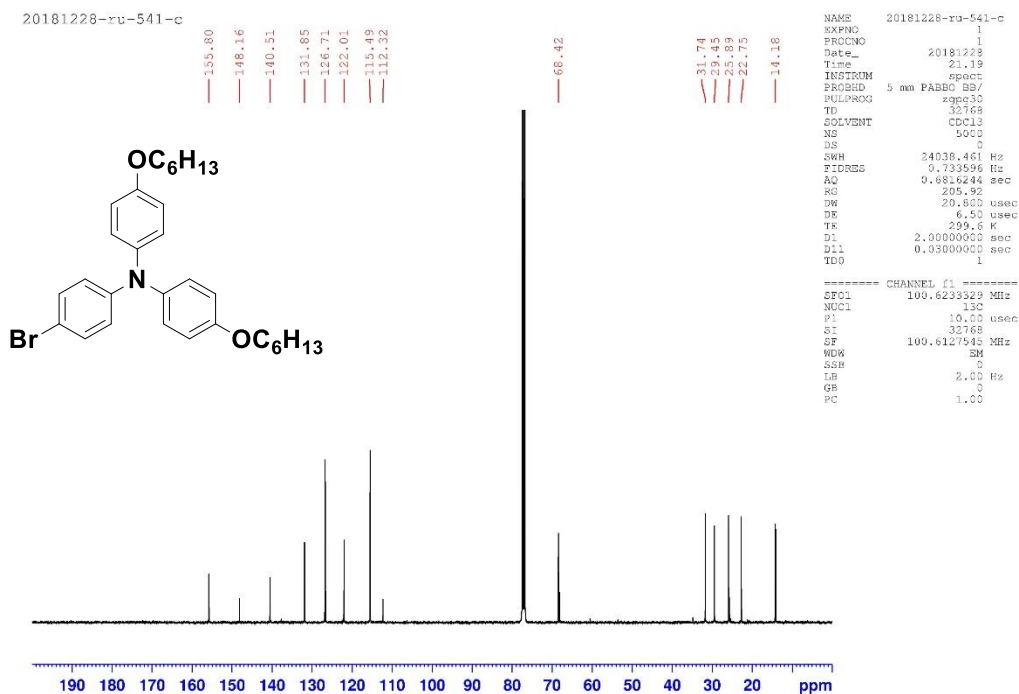
NAME      20181219-540
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20181220
Time     11.45
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO DD7
PULPROG  zgpg30
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       3000
DS       0
SWH      24038.461 Hz
FIDRES   0.733595 Hz
AQ       0.6816244 sec
RG       205.92
DW       20.800 usec
DE       6.50 usec
TE       299.2 K
D1       2.0000000 sec
D11      0.0300000 sec
TD0      1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1     100.6233329 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
SI       32768
SF       100.6127685 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       2.00 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

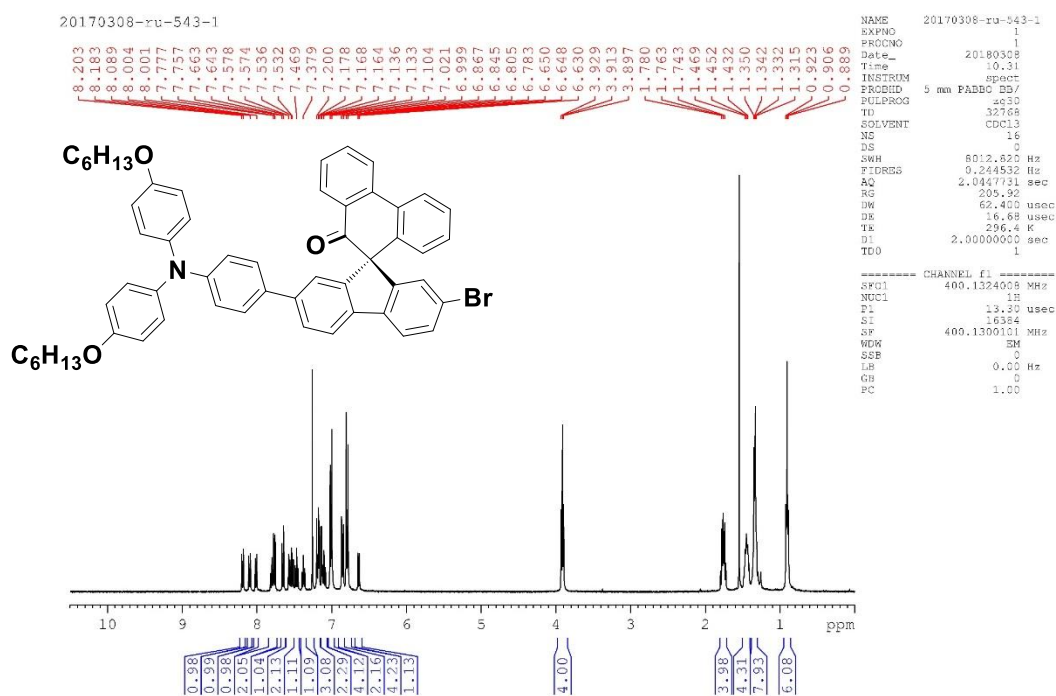
附圖 16 化合物 0B <sup>13</sup>C 光譜圖



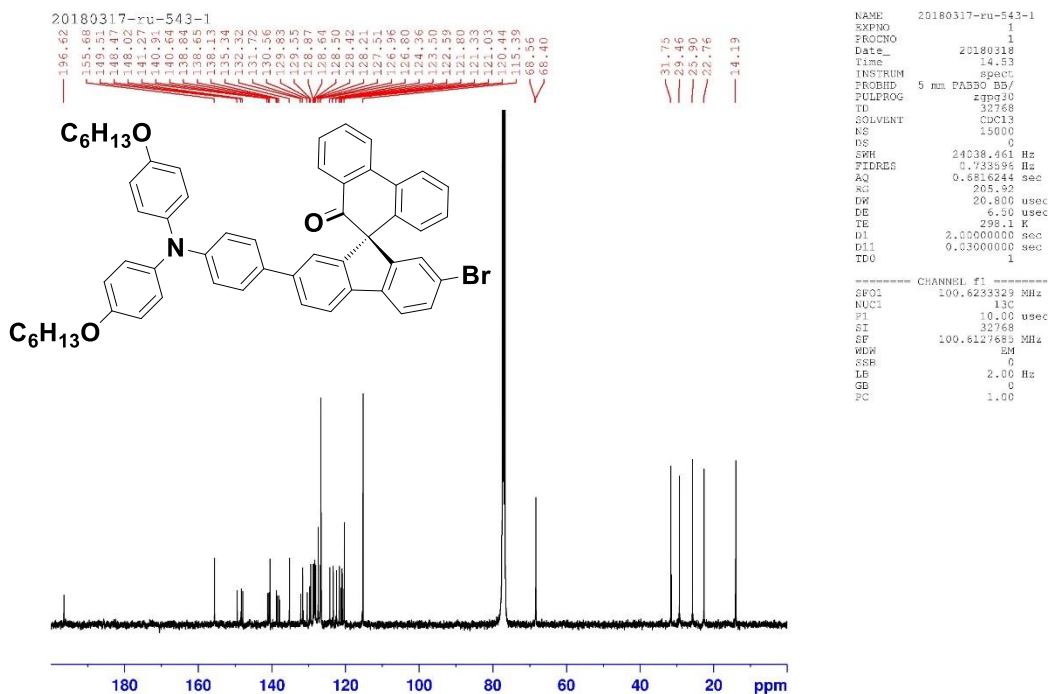
附圖 17 化合物 1B <sup>1</sup>H 光譜圖



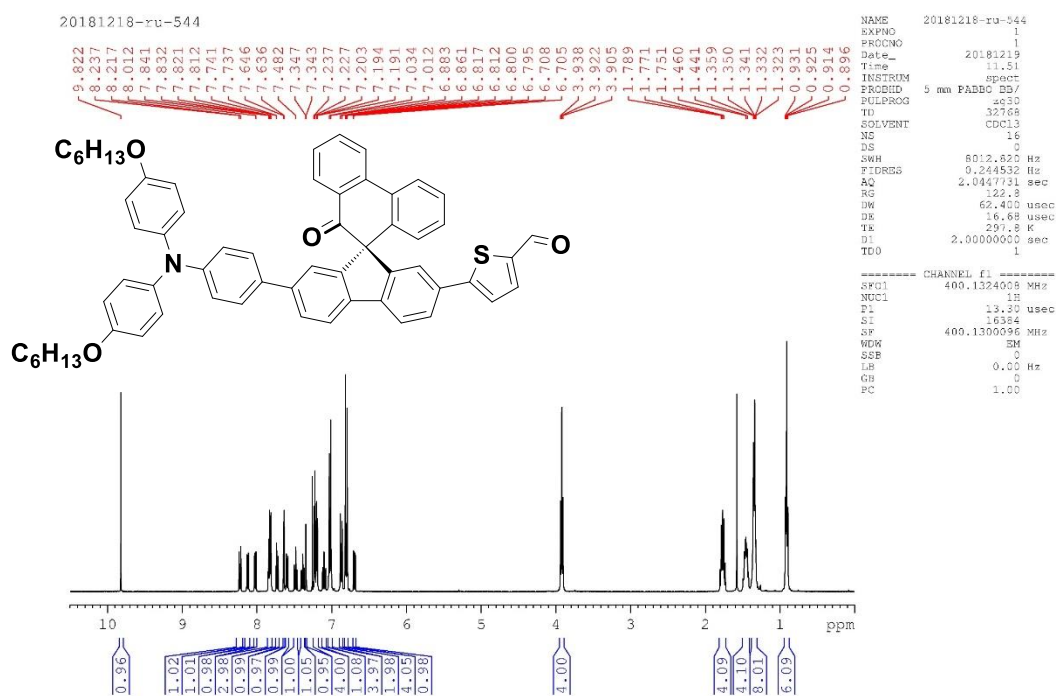
附圖 18 化合物 1B <sup>13</sup>C 光譜圖



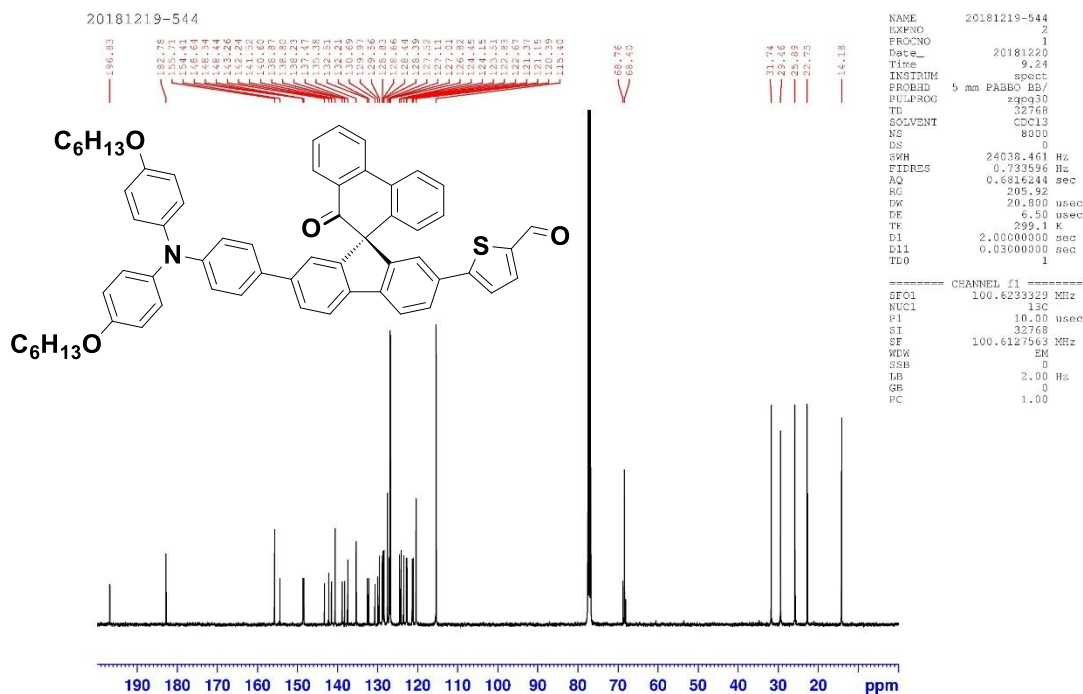
附圖 19 化合物 3B <sup>1</sup>H 光譜圖



附圖 20 化合物 3B <sup>13</sup>C 光譜圖

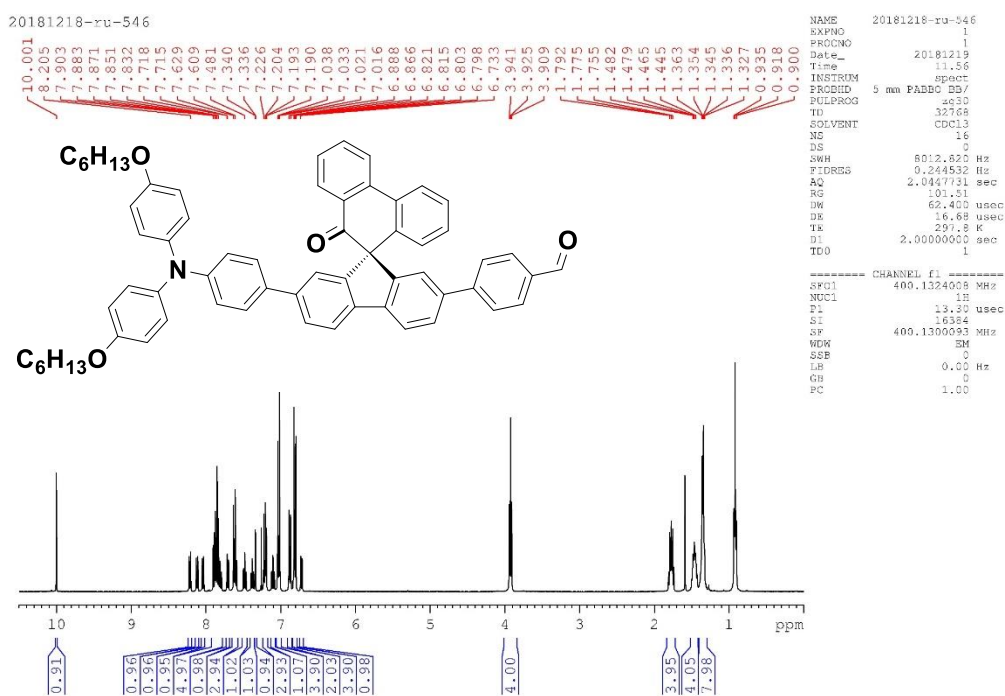


附圖 21 化合物 4B <sup>1</sup>H 光譜圖

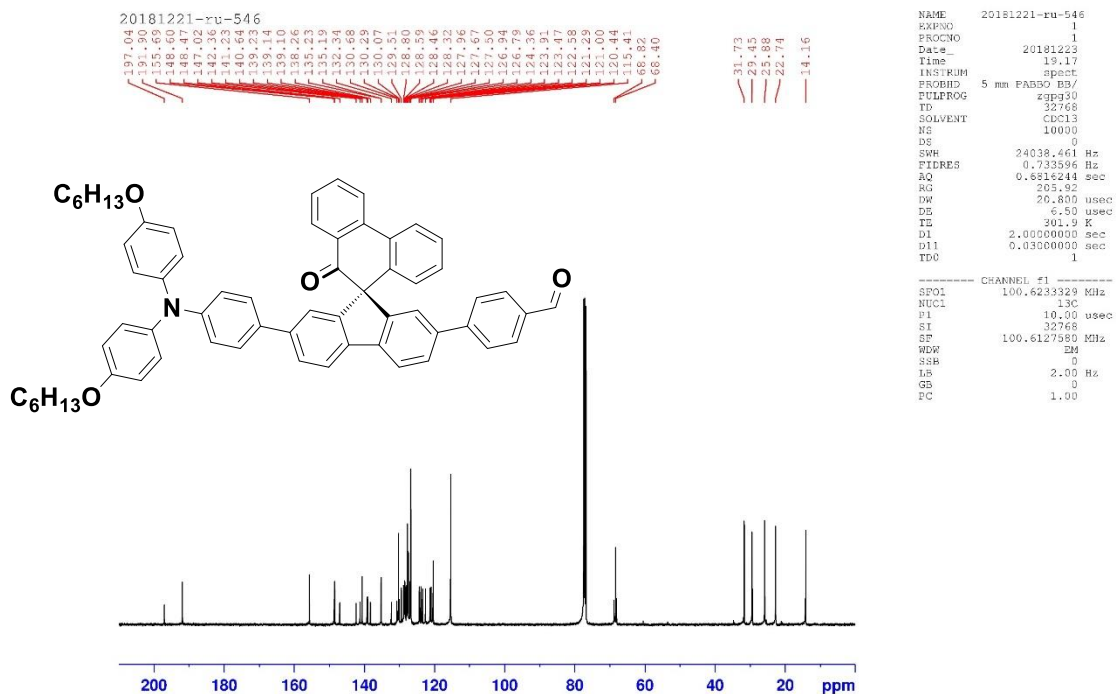


附圖 22 化合物 4A <sup>13</sup>C 光譜圖





附圖 25 化合物 6B <sup>1</sup>H 光譜圖

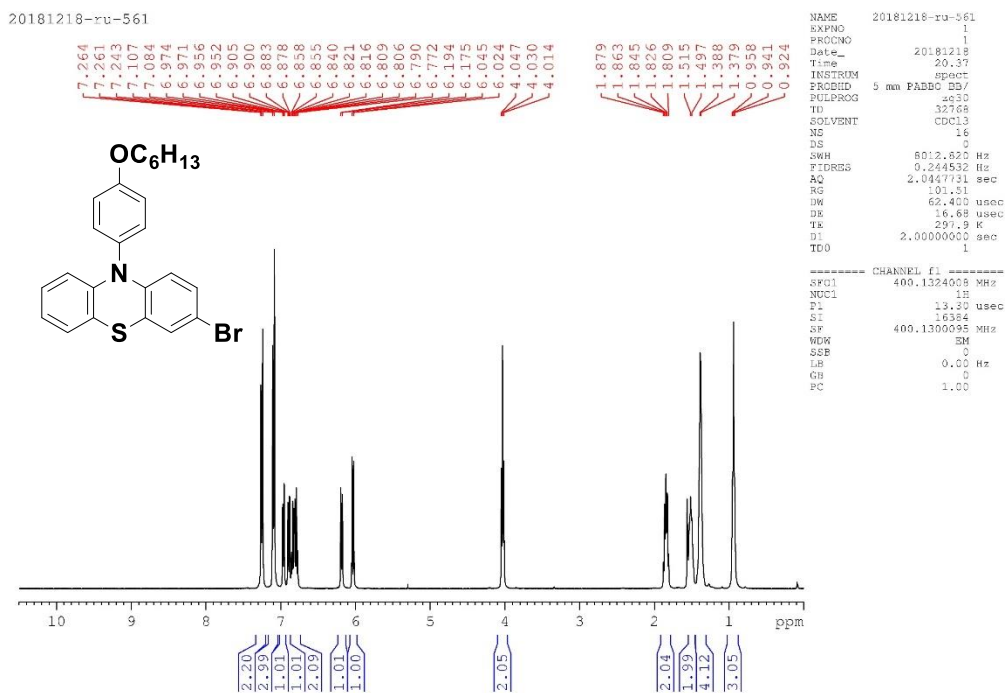


附圖 26 化合物 6B <sup>13</sup>C 光譜圖

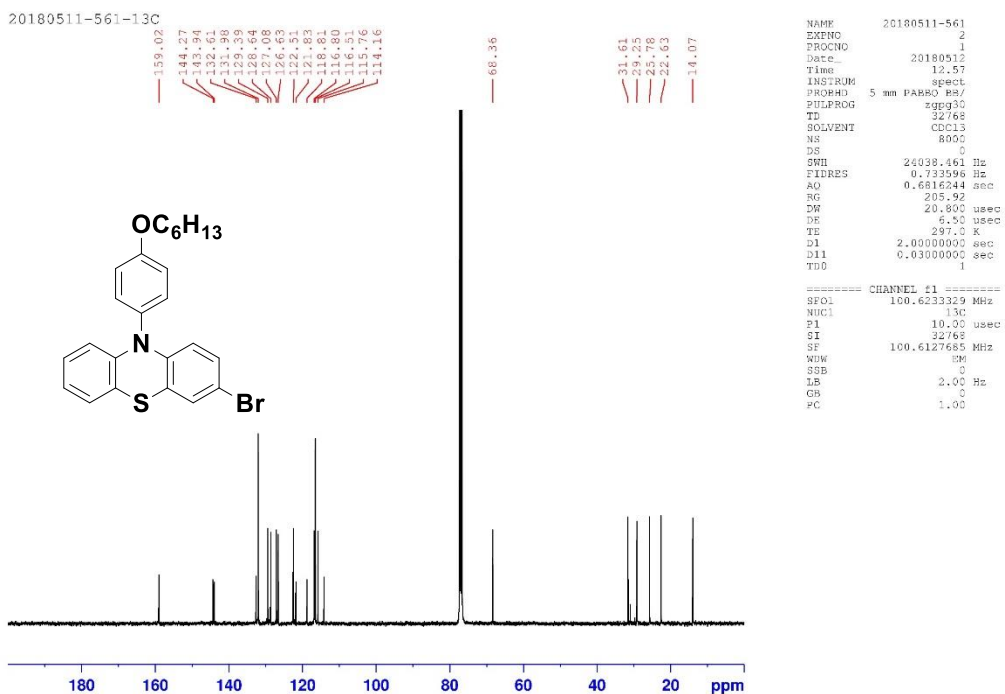






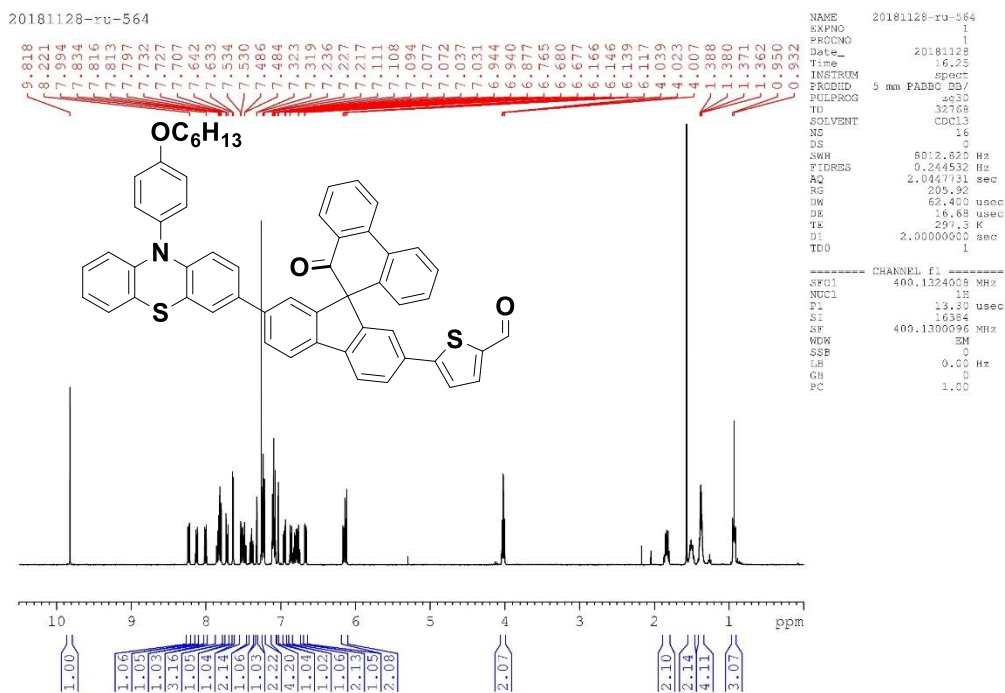


附圖 31 化合物 1C <sup>1</sup>H 光譜圖

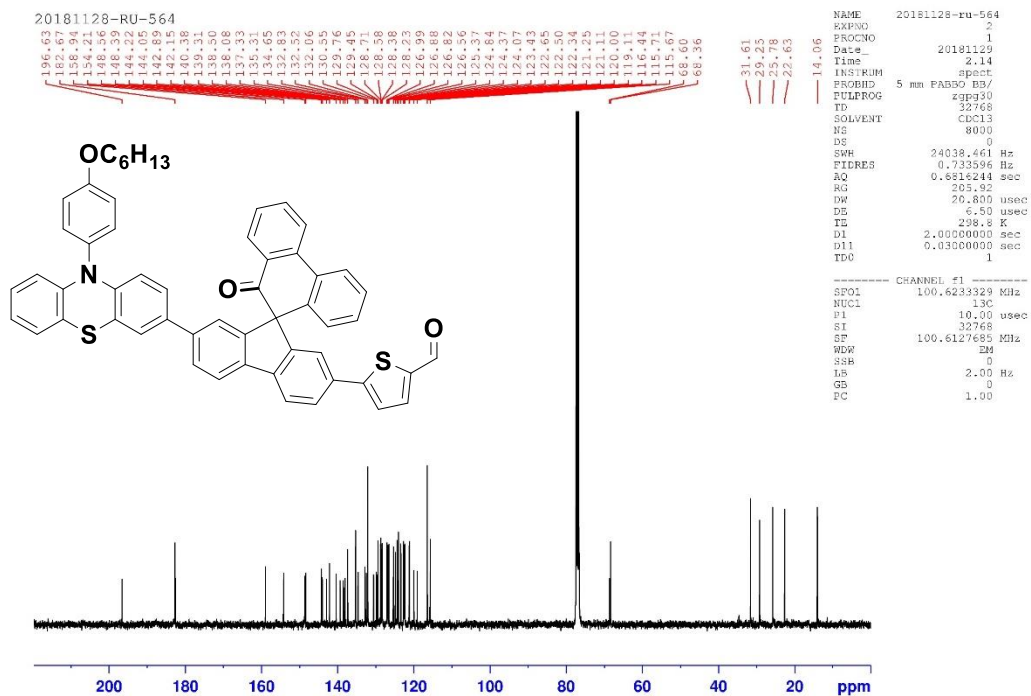


附圖 32 化合物 1C <sup>13</sup>C 光譜圖

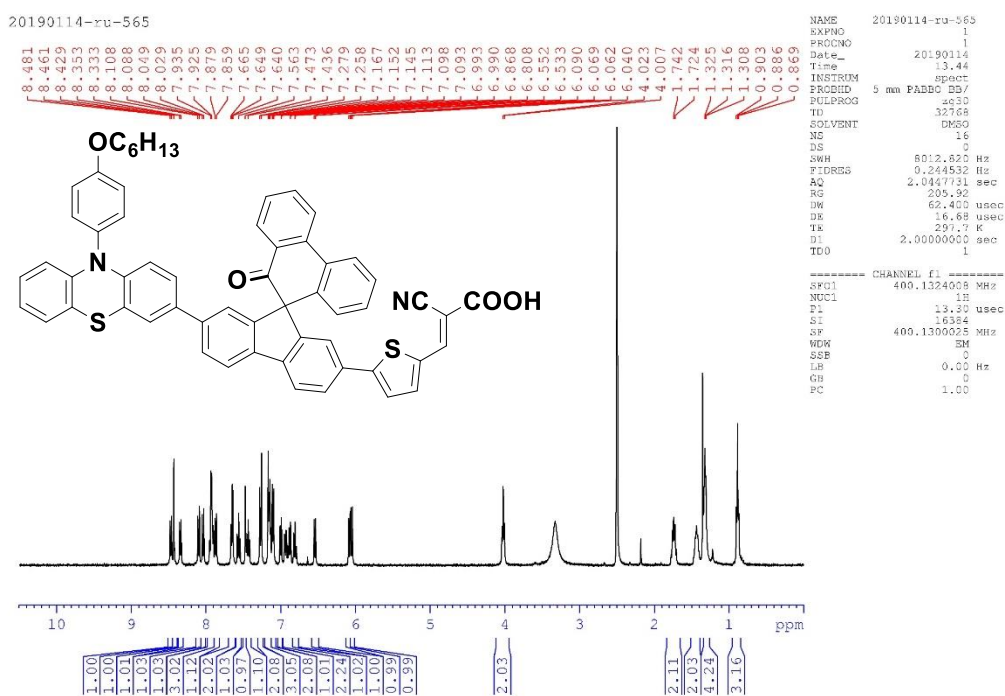




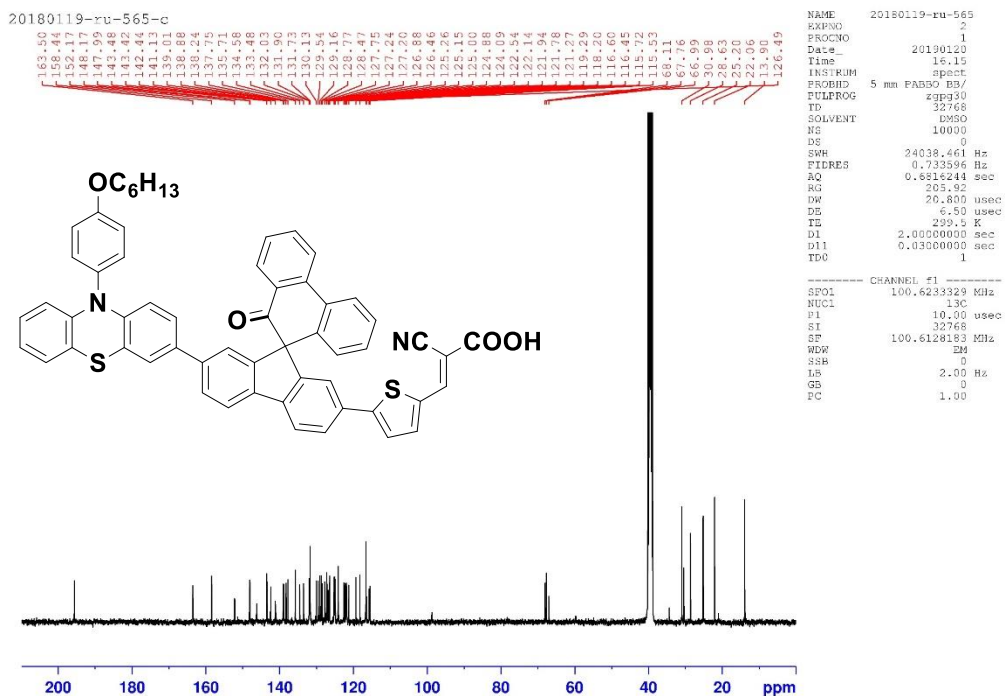
附圖 35 化合物 4C <sup>1</sup>H 光譜圖



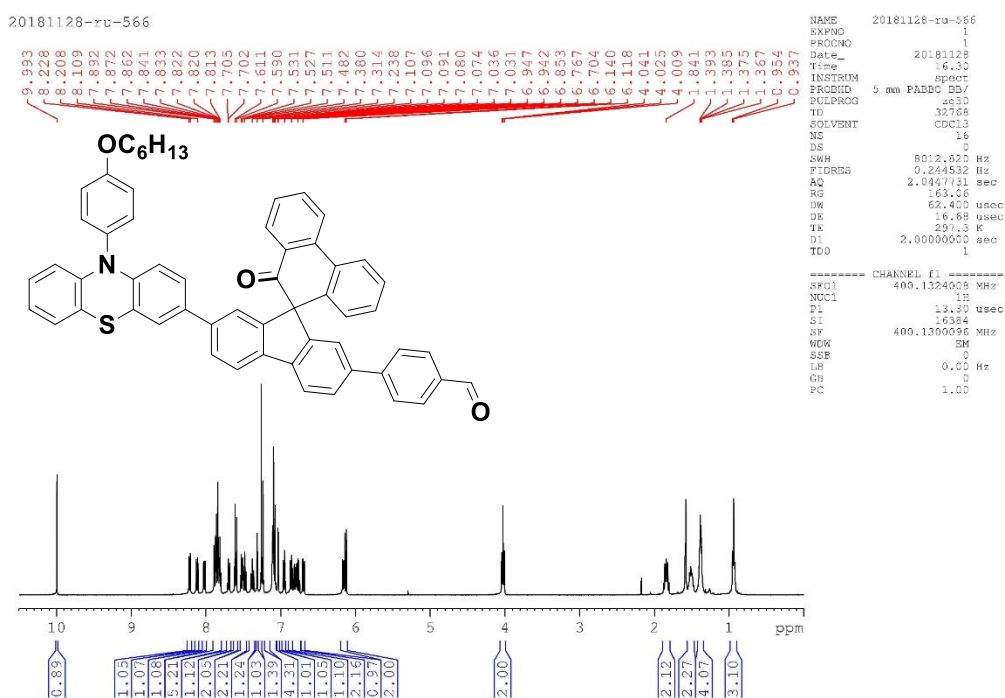
附圖 36 化合物 4C <sup>13</sup>C 光譜圖



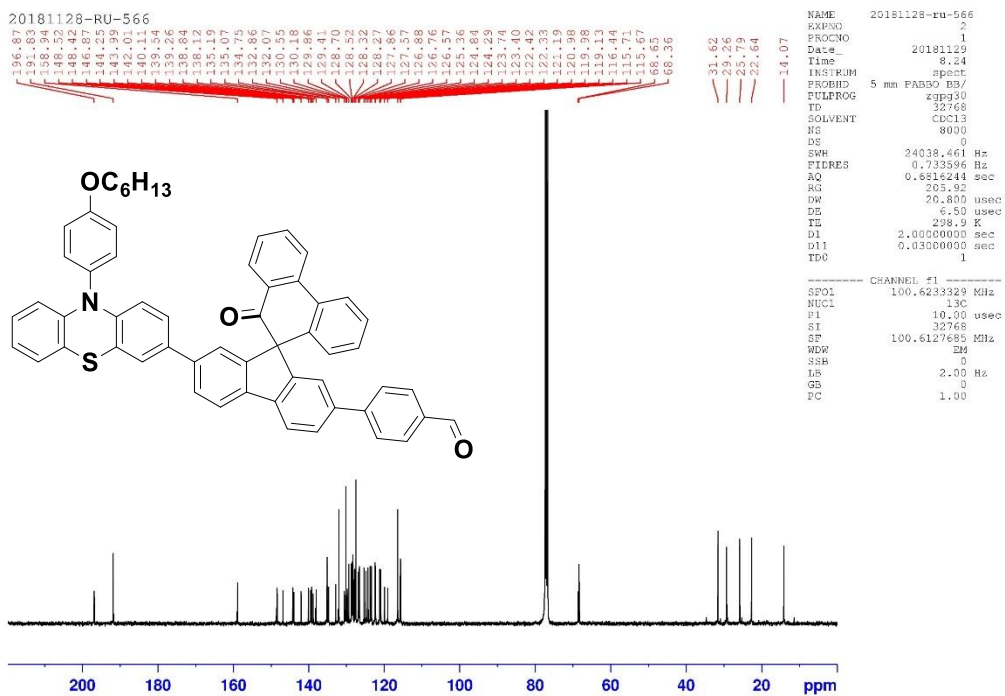
附圖 37 化合物 SC-5 <sup>1</sup>H 光譜圖



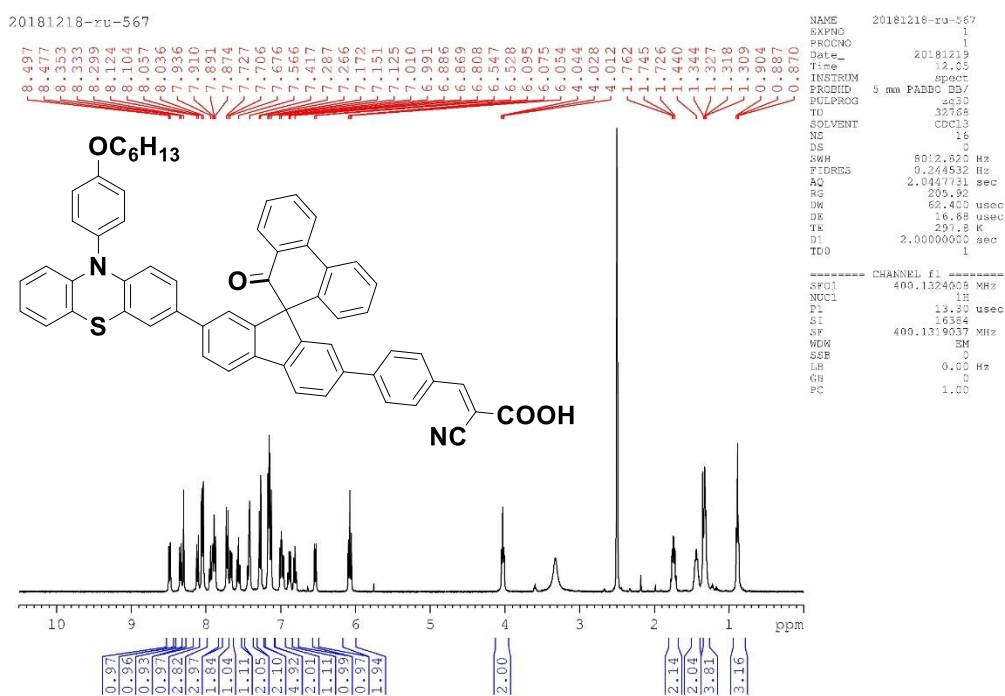
附圖 38 化合物 SC-5 <sup>13</sup>C 光譜圖



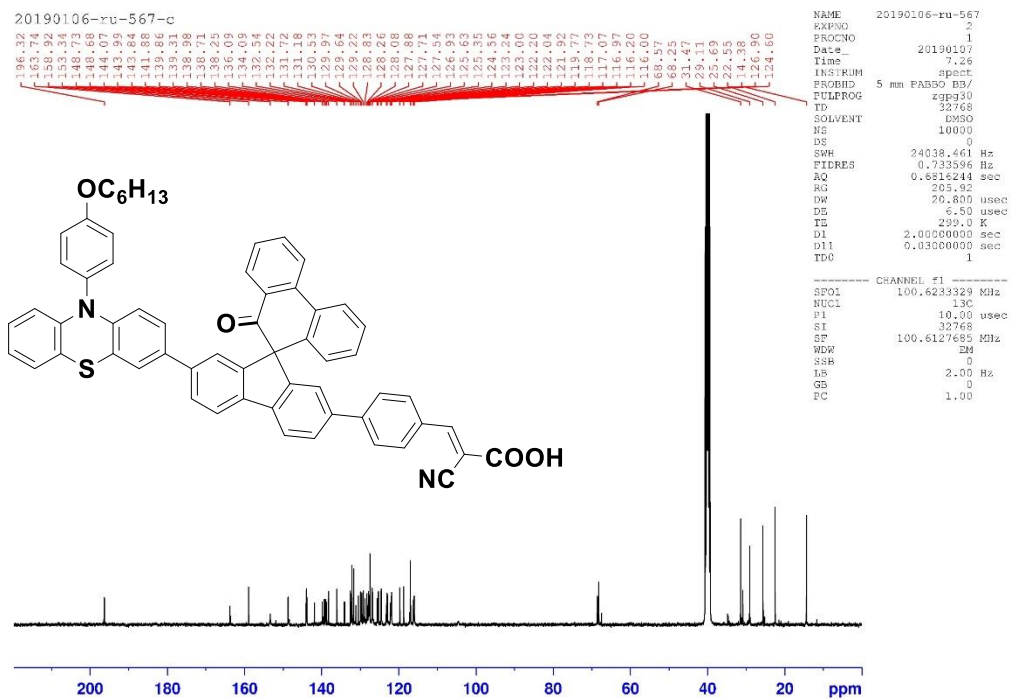
附圖 39 化合物 6C <sup>1</sup>H 光譜圖



附圖 40 化合物 6C <sup>13</sup>C 光譜圖



附圖 41 化合物 SC-6 <sup>1</sup>H 光譜圖



附圖 42 化合物 SC-6 <sup>13</sup>C 光譜圖